

SÉRIE A n° 1618

N° D'ORDRE :

2484

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

YEU KI HENG

Élève de l'Institut Franco-Chinois de Lyon

1^{re} THÈSE — RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LA CONSTITUTION
DE QUELQUES COMPLEXES TARTRIQUES ET SUR LES
APPLICATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DE CES COMPLEXES.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **16 MARS 1936** devant la Commission d'examen

MM. CH. FABRY . . . *Président.*

E. DARMOIS . . . { *Examineurs.*

P. JOB {

PARIS (V°)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

SÉRIE A N° 1618

N° D'ORDRE :

2484

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

YEU KI HENG

Élève de l'Institut Franco-Chinois de Lyon

1^{re} THÈSE — RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LA CONSTITUTION
DE QUELQUES COMPLEXES TARTRIQUES ET SUR LES
APPLICATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DE CES COMPLEXES.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1936 devant la Commission d'examen

MM. CH. FABRY . . . *Président.*

E. DARMOIS . . . }

P. JOB . . . } *Examineurs.*

PARIS (V)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

—
1936

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.
Doyen C. MAURAIN, *Professeur Physique du Globe.*

<i>Professeurs honoraires...</i>	{	H. LE CHATELIER.	Léon BRILLOUIN.	AUGER.
		H. LEBESGUE.	GOURSAT.	BLAISE.
		A. FERNBACH.	WALLERANT.	DANGEARD.
		A. LEDUC.	GUILLET.	JANET.
		Émile PICARD.	PÉCHARD.	LESPIEAU.
		Rémy PERRIER.	FREUNDLER.	MARCHIS.
				VESSIOT.

PROFESSEURS

G. BERTRAND.....	T	Chimie biologique.	L. DUNOYER.....	Optique appliquée.
M. CAULLERY.....	T	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	A. GUILLIERMOND..	T Botanique (P. C. B.).
G. URBAIN.....	T	Chimie générale.	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
Émile BOREL.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie
Jean PERRIN.....	T	Chimie physique.	ROBERT-LÉVY.....	Zoologie.
H. ABRAHAM.....	T	Physique.	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
E. CARTAN.....	T	Géométrie supérieure.	Henri VILLAT.....	T Mécanique des fluides et applications.
M. MOLLIARD.....	T	Physiologie végétale.	Ch. JACOB.....	T Géologie.
L. LAPICQUE.....	T	Physiologie générale.	P. PASCAL.....	T Chimie minérale.
A. COTTON.....	T	Recherches physiques.	M. FRÉCHET.....	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
J. DRACH.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	E. ESCLANGON.....	T Astronomie.
Charles FABRY.....	T	Enseignement de Physique.	M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.
Charles PÉREZ.....	T	Zoologie.	H. BÉGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.
Léon BERTRAND...	T	Géologie structurale et géologie appliquée.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
P. PORTIER.....	T	Physiologie comparée.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
E. RABAUD.....	T	Biologie expérimentale.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
M. GUICHARD.....		Chimie minérale.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
Paul MONTEL.....	T	Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	P. JOB.....	Chimie générale.
P. WINTREBERT...	T	Anatomie et histologie comparées.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
L. BLARINGHEM...	T	Botanique.	PRENANT.....	Zoologie.
O. DUBOSCQ.....	T	Biologie maritime.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
G. JULIA.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	BOHN.....	Zoologie (P. C. B.).
C. MAUGUIN.....	T	Minéralogie.	COMBES.....	Botanique.
A. MICHEL-LÉVY...		Pédrographie.	GARNIER.....	Calcul différentiel.
H. BÉNARD.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	PÉRÈS.....	Mécanique des fluides.
A. DENJOY.....	T	Calcul différentiel et calcul intégral.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et géologie dynamique.	LAUGIER.....	Physiologie générale.
Eugène BLOCH.....	T	Physique théorique et physique céleste.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
G. BRUHAT.....		Physique.	M. CURIE.....	Physique.
E. DARMOIS.....		Physique.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
A. DEBIERNE.....	T	Radioactivité.	CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
A. DUFOUR.....	T	Physique (P. C. B.).	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
			CROZE.....	Physique.
			DUPONT.....	T Théories chimiques.
			LANQUINE.....	Géologie.
			VALIRON.....	Mathématiques.
			BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
			MILLOT.....	Zoologie (P. C. B.).
			F. PERRIN.....	Théories physiques.
			VAVON.....	Chimie organique.

Secrétaire A. PACAUD.
Secrétaire honoraire D. TOMBECK.



A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

A MON PÈRE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MONSIEUR Ch. FABRY

Membre de l'Institut

*Hommage de respectueuse affection et de
profonde gratitude.*

A MONSIEUR E. DARMOIS

Professeur à la Sorbonne

En témoignage d'affectueuse reconnaissance.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LA CONSTITUTION DE QUELQUES COMPLEXES TARTRIQUES ET SUR LES APPLICATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DE CES COMPLEXES

INTRODUCTION

Depuis longtemps, les complexes tartrométalliques ont attiré l'attention des chimistes et des physiciens. La non-précipitation des métaux par leurs réactifs habituels, les modifications d'activité optique, l'existence du dichroïsme circulaire, etc... tous ces phénomènes montrent qu'on a affaire à des composés très différents des sels ordinaires. Toutes ces propriétés spéciales doivent leur existence à la multiplicité des fonctions de TH^2 ⁽¹⁾. Justement à cause de cette multiplicité, l'étude de ces complexes est très difficile. Jusqu'ici on a obtenu peu de complexes cristallisés et on ignore presque complètement leur constitution.

Si on peut réduire le nombre des fonctions actives de TH^2 , le nombre des composés possibles doit être diminué. On aura ainsi l'avantage de spécifier les rôles joués par chaque fonction, les constitutions des composés formés, et, éventuellement, de faire cristalliser ces composés.

Evidemment, on n'a pas intérêt à bloquer les deux fonctions alcool, on obtiendra un composé analogue à l'acide succinique. Il n'y aura pas d'intérêt non plus à bloquer une des fonctions alcool, on aura un corps analogue à l'acide malique.

Il sera intéressant de bloquer les deux fonctions acide. Par ce moyen nous verrons qu'on peut spécifier les rôles des deux fonctions alcool. Il sera plus intéressant de ne bloquer qu'une fonction acide. Par ce moyen, on peut savoir si, dans tel ou tel composé, une fonction acide ou toutes les deux sont engagées.

Pour obtenir ce résultat il nous a paru plus pratique de transformer la fonction acide en fonction amide, qui est très robuste et non-hydrolysable. Nous avons donc préparé la tartramide $\text{T}''(\text{NH}^2)^2$ et l'acide tartramique $\text{T}'\text{H}\text{NH}^2$. Pour mettre en évidence le rôle des fonctions acide, le tartrate de méthyle a été aussi utilisé ; les fonctions éther-sel sont facilement hydrolysées et on peut observer une mutarotation. Eventuellement pour compléter on a vérifié des travaux plus anciens en utilisant TH^2 et TNa^2 .

Nous étudierons successivement les complexes tartriques contenant du

⁽¹⁾ T désigne le radical $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^6$, T' désigne $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^5$, T'' désigne $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4$.

bore, du tungstène, du molybdène, de l'aluminium et de l'antimoine. A plusieurs reprises nous trouverons des applications physico-chimiques inattendues et intéressantes de ces complexes:

* * *

Ce travail a été fait au Laboratoire d'Enseignement Physique à la Sorbonne. Je tiens à exprimer à M. le Professeur Ch. FABRY, qui a bien voulu m'accepter dans son laboratoire et s'intéresser à mes travaux, l'hommage de ma profonde gratitude. J'adresse, à M. le Professeur E. DARMOIS, l'expression de ma vive reconnaissance pour l'aide bienveillante qu'il m'a apportée et tous les conseils qu'il n'a cessé de me donner au cours de ce travail.

CHAPITRE PREMIER

COMPLEXES TUNGSTOTATRIQUES

A. — GÉNÉRALITÉS

Depuis que A. GERNEZ ⁽¹⁾ a observé l'augmentation très importante du pouvoir rotatoire de l'acide tartrique par addition d'un tungstate, plusieurs auteurs ⁽²⁾ ⁽³⁾ ont étudié différents mélanges sans toutefois les faire cristalliser. Nous avons repris cette étude d'une façon systématique. Nous étudions d'abord la réaction entre les deux acides, puis les réactions entre les deux acides plus ou moins neutralisés. Il faut signaler dès le début qu'on ne peut pas préparer une solution de deux acides et la neutraliser en ajoutant de la soude en quantités croissantes, le changement du *pH* peut transformer une combinaison équimoléculaire en une autre non-équimoléculaire. La courbe de neutralisation, quelquefois, n'a aucune signification.

J'utilise toujours la méthode des variations continues ⁽⁴⁾ ⁽⁵⁾ en observant le changement du pouvoir rotatoire. Avant d'aller plus loin, j'expose rapidement le principe de cette méthode et j'y ajoute quelques remarques personnelles.

Supposons deux corps purs susceptibles de se combiner. On prépare deux solutions A et B de même titre de chacun des corps ; et, avec celles-ci, on prépare une série de mélanges dans le même volume contenant chacun $\frac{100 - x}{100}$

de A et $\frac{x}{100}$ de B. Pour chaque mélange on observe la grandeur d'une propriété physique, choisie de façon à être additive pour un mélange sans combinaison. D'autre part, on fait la somme des propriétés des deux composants comme s'il n'y avait pas de combinaison. Pour la proportion dans laquelle la combinaison se forme, l'écart entre les deux valeurs observée et calculée est maximum. Bien entendu, cette méthode ne s'applique que dans le cas où il se forme un seul composé entre A et B.

Dans notre cas l'un des constituants est actif et l'autre inactif. On observe le pouvoir rotatoire et on calcule l'écart entre la rotation d'un mélange et celle

⁽¹⁾ GERNEZ, *C. R.* (1888), 1527.

⁽²⁾ HENDERSON et BARR, *Journ. chem. Soc.*, **69** (1896), 1451.

⁽³⁾ GROSSMANN et H. PÖTTER, *Ber. d. d. c. G.* **438** (1905), 3874.

⁽⁴⁾ E. DARMOIS, *Journ. de Chim. Phys.*, **23** (1926) 665.

⁽⁵⁾ P. JOB, *Ann. de Chim.*, **9** (1928), 113.

qu'aurait, s'il était seul, le composant actif qu'il contient. L'allure générale des courbes qui représentent les rotations en fonction de x est la suivante :

1° Un excès du corps B (inactif) n'exerce aucune influence sur le pouvoir rotatoire du composé formé. La courbe des rotations observées est $adbcB$;

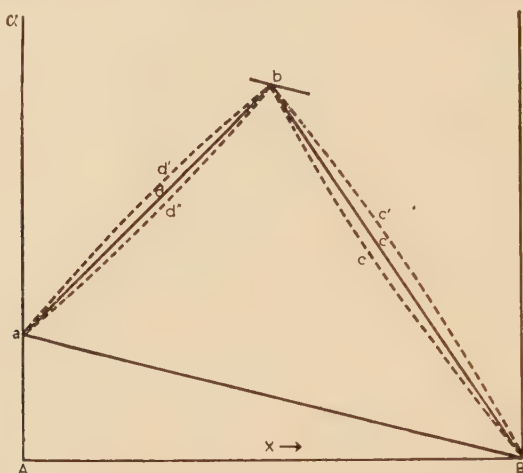


Fig. 1.

elle se compose de deux branches presque rectilignes. Leur intersection permet de déterminer la composition du corps formé.

2° Un excès du corps B diminue le pouvoir rotatoire du composé formé, on a la courbe $adbc''B$, concave vers le haut.

3° Un excès du corps B augmente le pouvoir rotatoire du composé formé, on a la courbe $adbc'B$; elle est convexe vers le haut.

4° La branche ab de la courbe $adbcB$ n'est pas non plus toujours rectiligne. Elle est souvent courbée. Supposons que d'abord, dans la limite des erreurs d'expériences, le pouvoir rotatoire spécifique du corps A soit constant. On a aussi trois cas à considérer : (I) ab est une droite si le pouvoir rotatoire du composé formé est constant, (II) ab est concave vers le haut si le pouvoir rotatoire du composé formé diminue avec la concentration. (III) ab est convexe vers le haut s'il augmente avec la concentration. Nous trouverons de nombreux exemples de ces différents cas dans les travaux qui suivent.

B. — LES ACIDES COMPLEXES

Nous commençons par une étude sur la réaction entre l'acide tartrique et l'acide tungstique.

a) **Acide tartrique et acide tungstique dialysé** (1). — 11 g de tungstate

(1) GRAHAM, *Bull. de la Soc. Chim.*, t. 2 (1864), 185.

tate neutre de sodium $\text{WO}^4\text{Na}^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sont dissous dans 150 cm^3 environ d'eau. On ajoute la quantité calculée d'acide chlorhydrique normal. Il est indispensable d'employer un dialyseur de grande surface. On change souvent l'eau dialysante. Au début la solution est claire, elle coagule assez rapidement. Après deux jours de dialyse, elle redevient limpide. On cesse de dialyser lorsque l'eau dialysante ne donne plus la réaction de l'ion Cl^- . La solution est dosée en WO^4H^2 par la soude à l'ébullition en présence de phtaléine. Le virage se fait difficilement ; l'acide dialysé est probablement polymérisé.

L'acide tungstique obtenu est au titre $\xi = 0,09$; on prépare une solution d'acide tartrique au même titre. $x \text{ cm}^3$ d'acide tungstique sont mélangés avec $(20 - x) \text{ cm}^3$ d'acide tartrique. On polarise sous 20 cm avec $t = 20^\circ\text{C}$. La

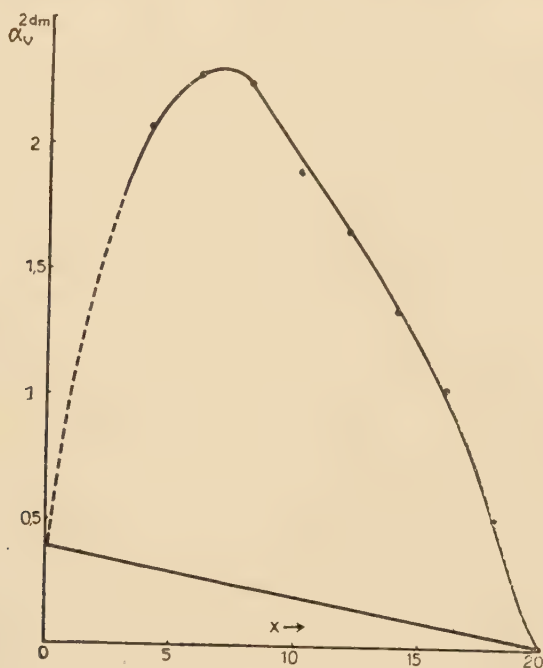


Fig. 2.

figure 2 représente les rotations α_v (v : raie verte du Hg) en fonction de x . α_v désigne les rotations finales ; il y a une mutarotation importante à cause de la *dépolymérisation présumée de l'acide tungstique*. Pour $x = 10$ par exemple, on a les résultats suivants :

t	1 ^m	3	9	15	20	24 ^h
α_v	0,56	0,77	1,04	1,12	1,16	1,90

L'écart maximum des rotations correspond à la composition $2\text{TH}^2.\text{WO}^4\text{H}^2$. Dans les composés de ce genre nous verrons que les acides complexes se composent toujours de deux parties d'acide actif et d'une partie d'acide inactif. On a déjà de nombreux exemples : $2\text{TH}^2.\text{B}(\text{OH})^3$ (1), $2\text{Mannite}.\text{B}(\text{OH})^3$ (2), $2\text{TH}^2.\text{MoO}^4\text{H}^2$ (3), etc..

b) Acide tartrique et acide métatungstique. — L'acide tungstique dialysé ne peut pas être facilement obtenu à l'état concentré. GRAHAM (4) aurait obtenu une solution à 50 %, mais depuis on n'a jamais retrouvé un titre aussi grand. D'ailleurs, la solution concentrée serait opaque et ne conviendrait pas pour l'étude polarimétrique.

J'ai préparé de l'acide métatungstique, corps remarquablement stable et susceptible d'être obtenu à forte concentration. Il a été préparé par SCHEIBLER (5) MARGUERITTE (6), COPAUX (7) et MALAPRADE (8). Je me permets de puiser dans leurs excellents travaux et d'exposer ici en tous détails leur méthode de préparation.

On prépare d'abord l'acide tungstique jaune. Une molécule de tungstate neutre de sodium $\text{WO}^4\text{Na}_2. 2\text{H}_2\text{O}$ (330 g) est transformée en sel de calcium par addition d'une quantité théorique de chlorure de calcium. Le précipité est lavé 5 fois dans un vase à pied de 5 litres de capacité. Ensuite, on chauffe à l'ébullition ce précipité bien lavé avec un peu d'eau. On ajoute, par petites portions, une solution concentrée d'acide chlorhydrique (10 fois normal) tout en maintenant l'ébullition. On continue à chauffer jusqu'à ce que le contenu de la capsule devienne jaune foncé. Ensuite, on lave et décante dans le même vase 5 fois. Il ne faut pas laver trop : la péptisation gêne beaucoup la filtration. Enfin, on essore l'acide jaune et on le dessèche dans le vide sulfurique.

Avec cet acide jaune, on prépare le métatungstate de sodium. Pour cela, 104 g de $\text{WO}^4\text{Na}_2. 2\text{H}_2\text{O}$ sont dissous dans quatre litres d'eau. On chauffe à l'ébullition. On y ajoute par petites portions la quantité théorique de WO^4H^2 jaune qui, dans ces conditions spéciales, se dissout assez facilement. On concentre par évaporation. Une fois la solution refroidie, la quantité théorique de SO^4H^2 dilué (2 fois normal) est ajoutée pour mettre en liberté l'acide métatungstique. Ensuite on ajoute de l'éther, l'acide libéré passe dans la couche étherée. On décante, on ajoute de l'eau et chauffe doucement pour chasser l'éther. Enfin on ajoute du carbonate de baryum jusqu'à ce que le tungstate neutre de baryum insoluble commence à se former. Après filtration, le méta-

(1) E. DARMOIS, *Journ. de Chim. Phys.*, **23** (1926), 665.

(2) Mlle BOIS, *Diplôme d'Etudes Supérieures* (1934).

(3) FREY, *Diplôme d'Etudes Supérieures* (1931).

(4) GRAHAM, *Bull. de la Soc. Chim.*, t. **2** (1864), 185.

(5) SCHEIBLER, *Journ. für prakt. Chem.*, **33** (1861), 273.

(6) MARGUERITTE, *Ann. de Chim. et Phys.*, 3^e série, **17** (1846), 475.

(7) COPAUX, *Ann. de Chim. et Phys.*, 8^e série **17** (1909), 245.

(8) MALAPRADE, *Ann. de Chim.*, 10^e série, **11** (1929), 160.

tungstate de baryum cristallise très facilement. On le purifie par une recristallisation.

L'acide métatungstique se prépare facilement par l'addition au métatungstate de baryum d'une quantité théorique de SO^4H^2 . Nous avons réalisé une solution à $\theta = 0,7$ (en WO^4H^2) ; une solution de l'acide tartrique à $\theta = 0,7$ a été aussi préparée. $x \text{ cm}^3$ d'acide métatungstique sont mélangés avec $(20 - x) \text{ cm}^3$ d'acide tartrique. La solution présente une mutarotation très lente. Au bout de deux mois, la valeur finale n'est pas encore atteinte. Nous verrons que l'acide tungstique normal, préparé par action de HCl sur WO^4Na^2 , ne donne

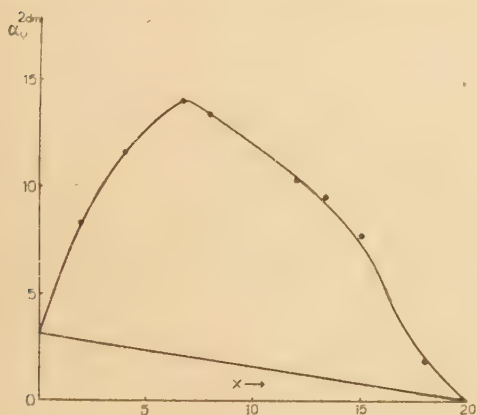


Fig. 3.

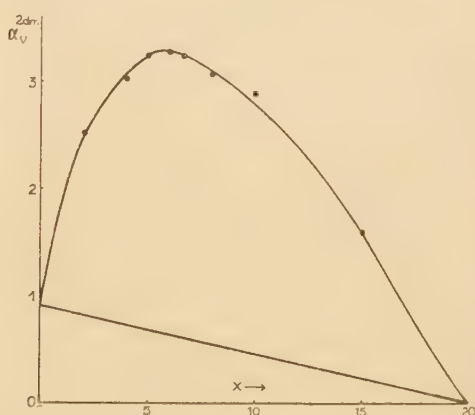


Fig. 4.

pas de mutarotation ; l'acide tungstique normal est donc la forme active pour la réaction. L'acide métatungstique est un corps condensé très robuste. La figure 3 représente les rotations α_v observées au bout de deux mois en fonction de x .

D'après la position du maximum des rotations, la combinaison est encore $2 \text{ TH}^2 \cdot \text{WO}^4\text{H}^2$. Il s'agit donc de la formation du corps qu'on a déjà obtenu avec l'acide dialysé. Pour montrer l'ordre de grandeur de la vitesse de mutarotation, je cite les rotations observées pour $x = 6,7$ avec la température ambiante.

t	3 ^m	16 ^h 22	65,40	115	13 ^h	34	61
α_v	2,13	2,56	3,20	3,75	7,05	9,20	14,00

c) **Acide tartramique et acide tungstique dialysé.** — La combinaison formée par l'acide tartrique et l'acide tungstique se compose de deux parties d'acide tartrique et d'une partie d'acide tungstique. Dans les composés de ce genre, une seule fonction de l'acide tartrique est probablement engagée, l'autre étant restée à l'état libre. Pour vérifier cela, nous avons employé l'acide tartramique

$T'HNH^2$ (1) au lieu de l'acide tartrique. Nous avons observé la formation d'un composé du même type.

L'expérience s'effectue comme d'habitude: x cm³ de $T'HNH^2$ à $\zeta = 0,1$ sont mélangés avec $(20-x)$ cm³ de WO^4H^2 à $\zeta = 0,1$; $v = 25$ cm³, $l = 20$ cm. La figure 4 résume les résultats. Les trois dernières solutions ($x > 10$) deviennent colloïdales sans que leur pouvoir rotatoire soit beaucoup augmenté. Le maximum correspond encore à la composition $2T'HNH^2.WO^4H^2$. Notre hypothèse est donc vérifiée.

d) Conclusions sur l'acide tungsto-tartrique. — D'après ce que nous avons étudié jusqu'ici, on peut tirer les conclusions suivantes :

1^o L'acide complexe se compose de deux molécules TH^2 avec une molécule WO^4H^2 . Seule une fonction acide de TH^2 est engagée.

2^o L'acide tungstique normal est la seule forme capable d'agir sur l'acide tartrique; la mutarotation observée en utilisant l'acide métatungstique le prouve bien. La même mutarotation observée avec l'acide tungstique dialysé montre que ce dernier est, lui aussi, polymérisé.

C. — TUNGSTOTARTRATES

a) Diverses types de tungstotartrates. — Comme nous l'avons annoncé dès le début, on ne peut pas étudier les tungstotartrates en neutralisant l'acide tungsto-tartrique par l'addition d'une base en quantité croissante. Un des composants (acide tungstique) est donc neutralisé au préalable et on ajoute l'acide tartrique TH^2 ou le bitartrate $THNa$ en quantité croissante.

Le pouvoir rotatoire augmente très rapidement tant que le complexe n'est pas complètement formé. Une fois que la formation est complète, l'addition de TH^2 ou de $THNa$ n'augmente le pouvoir rotatoire que par sa propre activité. Nous exposons successivement les trois types de tungstotartrates $[TH^2.2WO^3] Na^2$, $[TH^2.WO^3] Na^2$, et $[2TH^2.WO^3] Na^4$.

Tout d'abord, rappelons que M. DARMOIS (3) a cristallisé un molybdo-malate $[2M^*H^2.4MoO^3] (NH^4)^4$ dextrogyre et très actif. Avec le tungstate acide de sodium WO^4NaH , j'obtiens un composé $[MH^2.2WO^3]Na^2$ bien cristallisé et aussi dextrogyre. Dans le cas des tungstotartrates, la cristallisation n'a pas été réussie, mais l'existence du composé $[TH.2WO^3]Na^2$ est hors de doute. Voici les résultats expérimentaux (fig. 5):

(1) L'acide tartramique est préparé suivant les indications de Weerman. (Recueil de travaux chimiques des Pays-Bas, **37** (1918), p. 45). On transforme d'abord TH^2 en $T(CH^3)^2$; puis $T(CH^3)^2$ en $T''(NH^2)^2$. On détruit l'une des fonctions amide par la quantité théorique de soudé; et, avec l'addition de $CaCl_2$, on fait cristalliser le tartramate de calcium $(T''NH^2)^2Ca.6H^2O$. Enfin on précipite le calcium par une quantité théorique d'acide oxalique. L'acide tartramique se cristallise facilement après avoir été concentré à 50°C dans l'étuve. Rendement assez faible.

(*) M désigne le radical $C^4H^4O^5$.

(2) E. DARMOIS, *C. R.* **182** (1926), 455; *Journ. de Phys.* (1923), 49.

Dans chaque solution, il y a $\frac{5,6}{1000}$ M WO^4H^2 ⁽¹⁾ avec $\frac{m}{1000}$ M NaOH et $\frac{n \cdot 1,4}{1000}$ M TH^2 . Pour chaque série de mesures on laisse constante m et fait varier n .

1° $m = 0$. Autrement dit, c'est le mélange des deux acides. Comme nous l'avons déjà observé, la réaction se fait très difficilement, il n'y a aucune combinaison au début ($t = 20^\circ\text{C}$, $v = 20 \text{ cm}^3$, $l = 2 \text{ dm}$).

2° $m = 5,6$. Dans cette série de mesures WO^4H^2 est à moitié neutralisé. Si le corps $[\text{TH}^2 \cdot 2\text{WO}^3]\text{Na}^2$ existe, on devrait avoir une cassure pour la solution contenant $\frac{2,8\text{M}}{1000}$ de TH^2 c'est-à-dire pour $n = 2$. L'expérience le confirme bien.

3° $m = 11,2$. Dans cette série de mesures, il s'agit simplement d'une réaction entre WO^4Na^2 et TH^2 . Pour $n = 4$, le pouvoir rotatoire cesse d'augmenter ra-

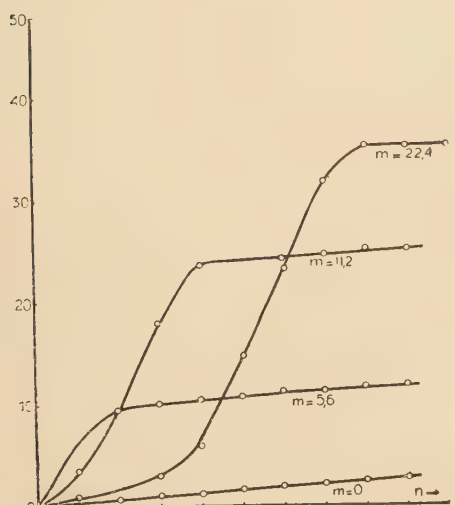


Fig. 5.

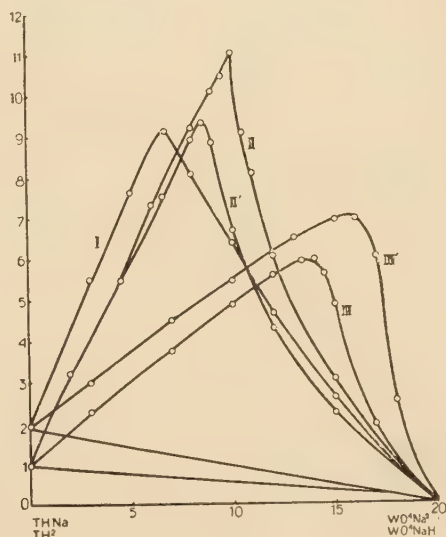


Fig. 6.

pidement, ce qui justifie l'existence du composé $[\text{TH}^2 \cdot \text{WO}^3]\text{Na}^2$. Parmi les trois tungstotartrates, celui-ci est le plus actif.

4° $m = 22,4$. Ici la combinaison se fait entre WO^4Na^2 et THNa . Si par analogie avec les tungstomalates et les molybdomalates, il existe un corps de composition $[\text{WO}^3 \cdot 2\text{TH}^2]\text{Na}^4$, l'augmentation du pouvoir rotatoire doit être ralentie à partir de $n = 8$, ce qu'on a trouvé en effet.

b) **Mêmes études avec la méthode générale.** — Par ce procédé un peu différent de la méthode générale, nous avons mis en évidence les trois composés. Nous

(1) On utilise l'acide métatungstique, qui est dosé en WO^4H^2 par de la soude à l'ébullition.

allons justifier les résultats et le procédé en faisant la même étude avec la méthode des variations continues (fig. 6).

I. $[2\text{TH}^2. \text{WO}^3] \text{Na}^4$. — On mélange $x \text{ cm}^3$ d'une solution de WO^4Na^2 à $\vartheta = 0,2$ à $(20 - x) \text{ cm}^3$ de THNa au même titre, $v = 20 \text{ cm}^3$, $l = 20 \text{ cm}$, $t = 23^\circ\text{C}$.

Sur la courbe des variations continues $\alpha_v = f(x)$ (fig. 6, I), un maximum très accentué se trouve pour $x = 6,7$. Il y a donc la formation d'un composé $2 \text{THNa}. \text{WO}^4\text{Na}^2$, soit $[2 \text{TH}^2. \text{WO}^3] \text{Na}^4$, comme nous avons déjà trouvé.

II. $[\text{TH}^2. \text{WO}^3] \text{Na}^2$. — Si on prépare une solution de TH^2 et une autre de WO^4Na^2 et si on les mélange comme d'habitude, on trouve un maximum situé à $x = 8,5$ (fig. 6, II') ; et on observe une légère mutarotation. Les substances ont été soigneusement recristallisées, le résultat est toujours le même. Mais si on mélange les deux substances à l'état solide et les dissout ensemble, le maximum de la courbe des variations continues se trouve, cette fois, exactement pour $x = 10$ (fig. 6, II), autrement dit, il se forme un composé $[\text{TH}^2. \text{WO}^3] \text{Na}^2$. Il faut remarquer la propriété spéciale de l'acide tungstique qui peut exister sous forme colloïdale et présenter des particularités très variées. Un chapitre sera consacré à ce sujet. L'expérience est faite dans les conditions habituelles, dans 20 cm^3 il y a $\frac{0,2x}{1000} \text{ M } \text{WO}^4\text{Na}^2$ et $\frac{4 - 0,2x}{1000} \text{ M } \text{TH}^2$; $l = 20 \text{ cm}$, $t = 20^\circ\text{C}$.

III. $[\text{TH}^2. 2\text{WO}^3] \text{Na}^2$. — Nous allons voir qu'un composé du même genre peut exister sous forme colloïdale et est doué d'un pouvoir rotatoire trois fois plus grand. Il est donc étudié avec plus de détail.

1° Etude équimoléculaire : dans 20 cm^3 , il y a $x \text{ cm}^3$ d'une solution de WO^4NaH à $\vartheta = 0, 2$, et $(20 - x) \text{ cm}^3$ d'une solution de TH^2 au même titre; $l = 20 \text{ cm}$, $v = 20 \text{ cm}^3$, $t = 23^\circ\text{C}$ (fig. 6, III).

Sur la courbe des variations continues, un maximum se trouve pour $x = 13, 3$, ce qui confirme l'existence du composé $[\text{TH}^2. 2\text{WO}^3] \text{Na}^2$.

2° Etude non équimoléculaire : Pour étudier la stabilité de ce complexe, $x \text{ cm}^3$ d'une solution de $\text{WO}^4 \text{NaH}$ à $\vartheta = 0,2$ sont mélangés à $(20 - x) \text{ cm}^3$ d'une solution de TH^2 à $\vartheta = 0,4$; $l = 20 \text{ cm}$, $v = 20 \text{ cm}^3$, $t = 23^\circ\text{C}$.

Le maximum se trouve à $x = 16$ (fig. 6 III'). Si on calcule la constante K de l'équilibre de l'équation :



$$K = \frac{[\text{TH}^2] [\text{WO}^4\text{NaH}]}{[\text{complexe}]},$$

par la formule établie par M. Job ⁽¹⁾, on trouve $K = 0$. Ce complexe est donc d'une stabilité parfaite.

c) **Conclusions sur les complexes tungstotartriques.** — L'acide tungstique se combine à l'acide tartrique avec formation du composé unique $2\text{TH}^2.\text{WO}^4\text{H}^2$. Suivant la proportion de soude, on obtient trois composés $[2\text{WO}^3.\text{TH}^2]\text{Na}^2$, $[\text{WO}^3.\text{TH}^2]\text{Na}^2$ et $[\text{WO}^3.2\text{TH}^2]\text{Na}^4$. L'étude serait difficile avec la méthode

(1) Job, *Ann. de Chim.*, 10^e série **9** (1928), 113.

générale de neutralisation ; comme nous l'avons dit plus haut, suivant le pH du milieu, une combinaison équimoléculaire peut se transformer en une autre non-équimoléculaire.

Essais sur la cristallisation des tungstotartrates. — Nous avons essayé de faire cristalliser les corps $[2TH^2.WO^3]Na^4$, $[2TH^3.WO^3]Na^2(NH^4)^2$, et $[2TH^2.WO^3]K^2Na^2$. Le premier se cristallise sous forme d'aiguilles, le second sous forme de prismes hexagonaux, et le dernier sous forme de mamelons, tous microscopiques. Nous ne les avons obtenus qu'en faibles quantités.

D. — TUNGSTOTARTRAMATES

Ayant étudié les complexes tungstotartriques, nous avons fait la même étude en utilisant l'acide tartramique $T'HNH^2$. Si les mêmes composés se forment encore, c'est qu'une seule fonction acide de TH^2 est nécessaire ; si l'un d'eux ne se forme plus, il est évident que toutes les fonctions sont indispensables.

Cette étude s'est effectuée exactement par le même procédé que dans le cas de TH^2 , sauf dans la combinaison de $T'NaNH^2$ avec WO^4H^2 , où on ne peut pas ajouter la soude au préalable ; la fonction amide serait rapidement démolie.

a) **L'existence du composé $[2WO^3.T'HNH^2]Na^2$.** — Chaque solution contient $\frac{5,5}{1000}$ M WO^4H^2 + $\frac{5,5}{1000}$ M $NaOH$ + $\frac{n \cdot 1,25}{1000}$ M $T'HNH^2$; on fait varier n .

Les mesures sont faites dans les mêmes conditions, c'est-à-dire $v = 20$ cm³, $l = 20$ cm, $t = 20^\circ$ C. La courbe $\alpha_v = f(n)$ change d'allure pour $\frac{2,75}{1000}$ M de $T'HNH^2$ (fig. 7, I). L'introduction dans TH^2 d'une fonction amide ne change en rien la formation du composé du type $[2WO^3.TH^2]Na^2$. Le nouveau composé serait $[2WO^3.T'HNH^2]Na^2$.

b) **$[2T'HNH^2.WO^3]Na^2$.** — Chaque solution contient :

$$\frac{5,5}{1000} \text{ M } WO^4H^2 + \frac{11,0}{1000} \text{ M } NaOH + \frac{n \cdot 1,25}{1000} \text{ M } T'HNH^2.$$

La rotation cesse d'augmenter à partir de $n = 8$. Le composé formé est donc $[2T'HNH^2.WO^3]Na^2$. Dans le cas correspondant à TH^2 , on a un composé $[TH^2.WO^3]Na^2$. La formation de ce dernier exige donc deux fonctions acide de TH^2 (fig. 7, II).

Il nous reste à étudier la combinaison entre $T'NH^2Na$ et WO^4Na^2 . Pour la raison mentionnée déjà, nous employons la méthode des variations continues. Dans 10 cm³ de solution il y a x cm³ de WO^4Na^2 à $\theta = 0,2$ mélangés avec $(10 - x)$ cm³ de $T'NaNH^2$ au même titre ; $v = 10$ cm³, $l = 10$ cm.

x	0	2	5	7,5
α_j	2,32	1,92	1,07	0,52
α_v	2,61	2,00	1,25	0,59
α_t	4,60	3,50	2,14	1,06

Les rotations sont celles de $T'NH^2Na$ pur ; il n'y a aucune combinaison. On voit combien important les deux fonctions acide et le pH du milieu.

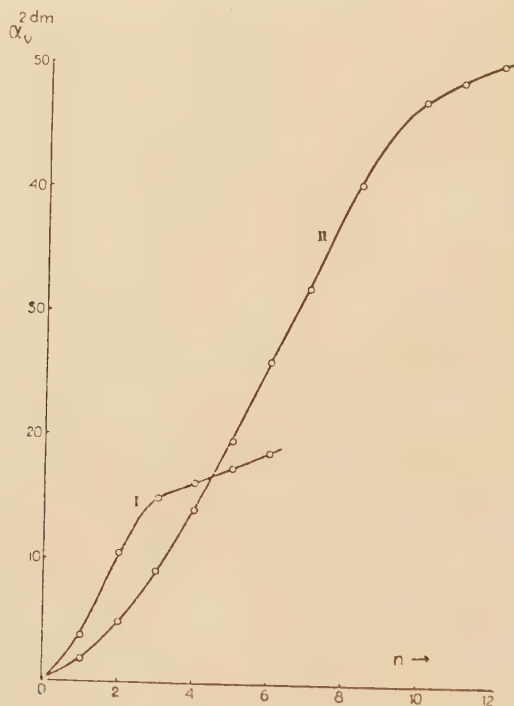


Fig. 7.

E. — COMPLEXES TUNGSTOMALIQUES

Ayant étudié les composés tungstotartriques, il nous a paru intéressant de faire une étude analogue sur les tungstomalates. Avec TH^2 , la cristallisation des complexes est toujours difficile, pour les molybdotartrates comme pour les tungstotartrates. M. DARMOIS a isolé les molybdomalates ; nous avons pensé que pour les tungstomalates, la cristallisation pourrait être réalisée.

Nous avons opéré exactement avec les mêmes procédés que dans le cas des tungstotartrates. En solution, il y a une transformation de plusieurs composés l'un dans l'autre. Les rotations sont tantôt droites, tantôt gauches.

Le phénomène est beaucoup plus compliqué qu'avec TH^2 . Chose inattendue, la cristallisation des deux composés $[\text{2WO}^3\cdot\text{MH}^2]\text{Na}^2$ (droit) et $[\text{WO}^3\cdot\text{2MH}^2]\text{Na}^2$ (gauche) se fait assez facilement, surtout celle du dernier.

a) $\text{MH}^2 + \text{WO}^4\text{H}^2$ (dialysé). — On étudie d'abord la réaction entre les deux acides. Dans 25 cm^3 il y a $x\text{ cm}^3$ d'une solution de WO^4H^2 à $g = 0,1$ et $(20 - x)\text{ cm}^3$ d'une solution de MH^2 au même titre ; $l = 20\text{ cm}$, $t = 20^\circ\text{C}$. La mutarotation est assez importante ; les valeurs des rotations finales sont exprimées dans le tableau suivant.

x	2 ^m	4	5	6	6,7	8	10	12	15
α_v	— 0,36	0,60	0,66	0,68	0,70	0,64	0,52	0,48	0,40

On trouve un minimum pour $x = 6,7$. L'acide complexe est donc $2\text{MH}^2\cdot\text{WO}^4\text{H}^2$, comme les autres acides du même genre.

b) $\text{MH}^2 + \text{WO}^4\text{NaH}$. — WO^4NaH est préparé en neutralisant l'acide métatungstique par la quantité calculée de NaOH (à l'ébullition). Une solution de WO^4NaH à $g = 0,5$ a été réalisée. On prépare également une solution de MH^2 au même titre. Dans 20 cm^3 , il y a $x\text{ cm}^3$ de WO^4NaH et $(20 - x)\text{ cm}^3$ de MH^2 . Pour $x > 10$ il y a une mutarotation. On note les rotations initiales et les rotations finales.

x	0	3	5	7	10	12	13,3	15	16
α_v (initiale)		— 2,11	— 3,20	— 4,37	— 5,60	— 2,09	1,38	2,29	1,75
α_v (finale)		—	—	—	—	—	1,10	1,64	0,72

La courbe des variations continues (fig. 8) présente un maximum dextrogyre pour $x = 1,33$, qui correspond au composé $[\text{2WO}^3\cdot\text{MH}^2]\text{Na}^2$. Ce corps cristallise sous forme d'une poudre cristalline, avec de l'eau de cristallisation. Il est peu soluble. Lorsqu'on chauffe pour le dissoudre, il se transforme en un corps levogyre dont nous parlerons plus loin. On observe néanmoins la rotation dextrogyre en préparant à froid une solution diluée. Sur la même courbe, il y a aussi un maximum levogyre correspondant à $x = 10$. Une solution de cette composition donne, par évaporation, des cristaux. Une analyse nous montre qu'ils sont identiques au composé levogyre. Donc il n'existe pas de tungstomalate contenant en parties égales WO^3 et MH^2 . Parmi les molybdomalates, on ne trouve pas non plus de composé du même genre, tandis que l'existence du molybdotartrate ou du tungstotartrate contenant en parties égales TH^2 et MoO^3 ou WO^3 est indiscutable. Ce genre de composé exige donc deux fonctions alcool et une fonction acide.

c) $\text{MH}^2 + \text{WO}^4\text{Na}^2$. — On emploie encore la méthode des variations continues. Dans 20 cm^3 , il y a $x \text{ cm}^3$ d'une solution de WO^4Na^2 à $\theta = 0,5$ et $(20 - x) \text{ cm}^3$ d'une solution de MH^2 au même titre, $l = 20 \text{ cm}$, $t = 23^\circ\text{C}$.

x	0	4	6,7	8	9	10	11	11,5	13,3	16
α_v (initiale)		-4,82	-7,33	-5,97	-2,36	1,77	2,75	2,60	2,00	2,45
α_v (finale)		—	—	—	—	2,50	3,45	2,36	1,10	1,50

Pour $x > 10$, il y a une mutarotation assez importante. L'existence du composé $[2\text{MH}^2.\text{WO}^3]\text{Na}^2$ est très nette. Ce corps cristallise très facilement. Pour le préparer, on mélange une partie de WO^4Na^2 avec deux parties de MH^2 .



Fig. 8.

La cristallisation se fait en quelques heures, sous forme d'aiguilles fines, contenant quatre molécules d'eau de cristallisation. Pour $c = 5$, et $t = 20^\circ\text{C}$, son pouvoir rotatoire spécifique est $(\alpha)_J = -34,5$, $(\alpha)_v = -39,5$, $(\alpha)_I = -67,5$; avec $\rho = \frac{\alpha_I}{\alpha_J} = 1,95$.

CHAPITRE II

OBSERVATIONS SUR CERTAINS PRODUITS COLLOIDAUX

A. — GÉNÉRALITÉS

L'acide métatungstique n'est pas sous la forme active pour agir sur TH^2 ; l'acide tungstique dialysé ne s'obtient qu'en solution très diluée ; lui-même est aussi fortement polymérisé. Si l'on pouvait préparer l'acide tungstique WO^4H^2 à l'état naissant, il ne serait pas polymérisé et les rotations finales seraient obtenues instantanément. Pour cela, l'artifice est simple : on ajoute la quantité théorique d'acide chlorhydrique dans une solution de tungstate neutre de sodium. L'acide tungstique WO^4H^2 est libéré immédiatement et peut subsister en solution pendant quelques minutes sans précipiter. Si l'acide tartrique est ajouté avant que WO^4H^2 ne soit coagulé, on doit observer les rotations du complexe formé ci-dessus et dont la valeur devrait rester constante. C'est bien le cas si l'acide tartrique est en excès ; mais pour les solutions contenant l'acide tungstique en excès, on observe de nouveau une mutarotation considérable. La valeur finale de la rotation peut atteindre $(\alpha)_f = 1.500$ (calculé par rapport à TH^2). En même temps la solution devient fortement colloïdale et de plus en plus opaque. Cette exagération excessive du pouvoir rotatoire peut s'expliquer par plusieurs hypothèses. 1° La formation d'un autre composé existant sous forme colloïdale et fortement actif, 2° la fixation de WO^4H^2 colloïdal sur le complexe déjà formé, 3° ou plutôt la fixation du complexe sur WO^4H^2 colloïdal ; cette dernière hypothèse, plus conforme aux idées actuelles, est probablement la plus vraisemblable, comme nous allons le voir.

En faisant la bibliographie de la question, j'ai appris que DUMANSKI⁽¹⁾ en employant TH^2 et un tungstate de composition $5\text{WO}^3.2\text{Na}^2\text{O}.12\text{H}^2\text{O}$, a observé un phénomène analogue. Sa méthode a l'avantage d'introduire moins de substances étrangères. Nous avons fait une étude systématique de ces additions en faisant varier la concentration, le pH, la température etc.... Dans la partie déjà étudiée par DUMANSKI, les résultats trouvés ne concordent d'ailleurs pas avec ceux de cet auteur.

Par exemple, DUMANSKI a dissous 16,1872g. de $5\text{WO}^3.2\text{Na}^2\text{O}.12\text{H}^2\text{O}$ dans $53,96 \text{ cm}^3 \frac{1}{1} n \text{ TH}^2$ (dans la proportion $\frac{\text{TH}^2}{\text{WO}^3} = \frac{1}{2}$) ; à $t = 25^\circ$ il a trouvé pour $l = 10 \text{ cm}$, α_D (initiale) = $27^\circ 95$ et α_D (finale) = $35^\circ 00$, $[\alpha]_D$ (initiale) = $2249,07$

⁽¹⁾ A. DUMANSKI et S. I. DJATCHKOWSKI, *Kolloid-Zeit.*, **48** (1929), 49.

et $[\alpha]_D$ (finale) = 2871,20, sans toutefois indiquer le volume total. Si on calcule le volume v à partir de l , $(\alpha)_n$ et le poids de TH^2 , on trouve $v = 500 \text{ cm}^3$ environ, ce qui nous surprend. Nous verrons que les rotations diminuent avec la dilution. Il est impossible de trouver une si grande rotation avec une concentration si faible.

Nous exposerons successivement les deux méthodes précédentes, leurs résultats principaux et les divers phénomènes qui s'y rattachent.

B. — 1^e MÉTHODE

Une solution diluée de tungstate neutre de sodium est transformée en acide tungstique par addition d'une quantité théorique de HCl normal (on ne peut pas opérer avec une forte concentration, WO^4H^2 serait coagulé immédiatement). On ajoute de l'acide tartrique pulvérisé. En agitant, il se dissout rapidement.

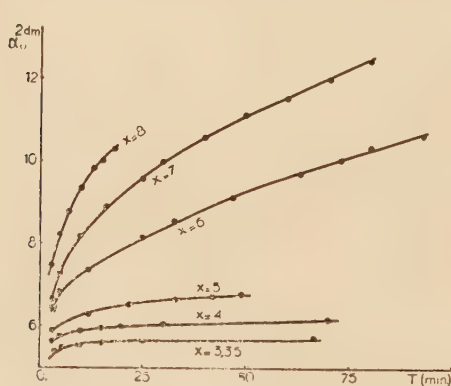


Fig. 9.

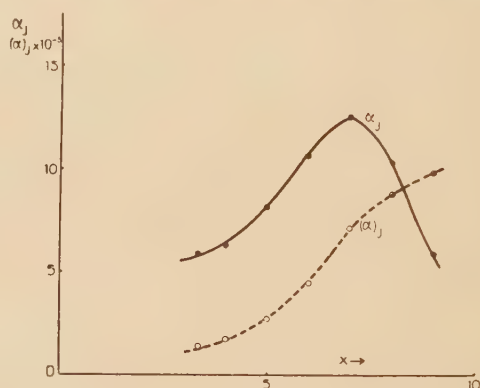


Fig. 10.

Au début la solution est très claire. A mesure que le pouvoir rotatoire augmente, elle devient moins limpide et complètement opaque à la fin.

On travaille comme d'habitude avec la méthode de variation continue ; $v = 50 \text{ cm}^3$, $l = 20 \text{ cm}$, $t = 20^\circ\text{C}$. Les substances utilisées sont comptées en $\frac{\text{M}}{1000}$ et le temps en minutes. La figure 9 donne les résultats ; dans chaque solution il y a $\frac{x}{1000} \text{ M WO}_4\text{Na}_2$, $\frac{2x}{1000} \text{ M HCl}$, et $\frac{10-x}{1000} \text{ M TH}^2$.

Les trois premières solutions restent toujours limpides, les quatre dernières solutions deviennent colloïdales au bout d'un temps qui varie de quelques minutes à deux heures, suivant la proportion entre les substances mises en jeu. Une courbe (fig. 10) a été tracée avec les rotations finales ; on observe un maximum vers la position où $\frac{\text{TH}^2}{\text{WO}^4\text{H}^2} = \frac{2}{8}$. Il ne s'agit nullement de la formation d'un composé correspondant. La preuve est que, si au lieu des rotations lues

directement, on utilise les valeurs spécifiques, on trouve que la rotation $(\alpha)_0$ est plus grande vers $TH^2 = 0$. Si on calcule par extrapolation les rotations initiales, on trouve que le composé formé instantanément est encore $2TH^2.WO^4H^2$. La mutarotation serait due aux phénomènes envisagés dans les hypothèses (2) et (3).

C. — 2^e MÉTHODE

Le procédé précédent présente plusieurs inconvénients : 1^o on ne peut pas opérer avec de fortes concentrations, 2^o la formation du colloïde est trop rapide, 3^o la présence de NaCl, bien qu'elle n'accélère pas beaucoup la réaction, change le milieu thermodynamique. Pour supprimer NaCl, nous avons d'abord essayé de préparer une solution concentrée de WO^4H^2 colloïdal suivant les indications de GRAHAM. Mais, comme pour produire ce phénomène il faut que WO^4H^2 colloïdal prenne naissance en présence de TH^2 , nous avons renoncé à cette préparation. L'acide métatungstique, comme nous l'avons dit, ne se combine pas immédiatement avec TH^2 et il ne devient jamais colloïdal. Il existe un tungstate $5WO^3.2Na^2O.12H^2O$ moins robuste que le métatungstate. L'addition d'un acide fort peut y précipiter WO^4H^2 jaune. DUMANSKI a déjà utilisé ce sel. Nous en avons préparé une grande quantité et fait une étude systématique du phénomène, indépendamment de celle de DUMANSKI.

a) **Préparation de $5WO^3.2Na^2O.12H^2O$.** — DUMANSKI a préparé le tungstate en question en dissolvant WO^4H^2 dialysé dans une solution de WO^4Na^2 . J'ai modifié la méthode en faisant dissoudre l'acide tungstique jaune dans une solution diluée et bouillante de WO^4Na^2 , comme dans la préparation du métatungstate de sodium. Par exemple, 104 g de $WO^4Na^2.2H^2O$ sont dissous dans 4 litres environ d'eau. On y solubilise facilement 0,475 M d'acide jaune. Par évaporation, le tungstate cristallise facilement. Une analyse ⁽¹⁾ montre que la composition correspond à $5WO^3.2Na^2O.12H^2O$.

b) **Effet de la concentration.** — Une première série de mesures est effectuée avec une forte concentration. On détermine pour quelle composition on peut avoir la plus grande rotation en utilisant la méthode des variations continues. A cause de la forte teneur en substance, l'opération est assez difficile ; une légère variation de conditions peut influencer beaucoup la vitesse de mutarotation. Heureusement la valeur finale déterminée au moment où la solution devient opaque est toujours la même. Dans la figure 11, on donne la composition et les rotations finales qui sont observées sous 2 cm pour la raie jaune du mercure ; volume = 10 cm³, température ambiante. Dans la première série de mesures chaque solution contient $\frac{x}{1000} WO^3$ et $\frac{40-x}{1000} M TH^2$ de sorte

⁽¹⁾ On détermine l'eau de cristallisation ; puis on dose l'acide tungstique libre par la soude à l'ébullition.

que la somme est toujours $\frac{40M}{1000}$. Dans les autres séries de mesures, cette somme prend les valeurs suivantes : $\frac{25}{1000}M$, $\frac{20}{1000}M$, $\frac{15}{1000}M$ et $\frac{10}{1000}M$. Pour avoir une idée de la mutarotation, nous citons dans le tableau ci-dessus les résultats trouvés pour la série des mesures où $TH^2 + WO^3 = \frac{20M}{1000}$. La figure 12 représente les rotations initiales, les rotations finales et la dispersion rotatoire en fonction des compositions.

En examinant les résultats, on peut faire les remarques suivantes (voir tableau p. 18).

1° Plus la solution est diluée, plus grande est la vitesses de mutarotation

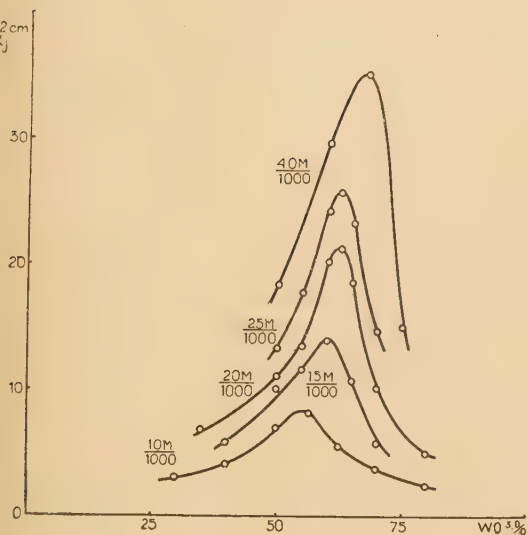


Fig. 11.

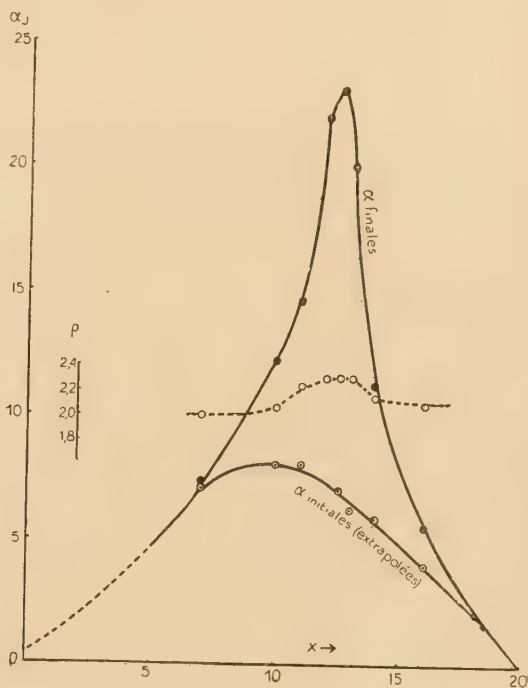


Fig. 12.

et par conséquent la vitesse de la formation du colloïde. Ainsi, pour la solution $\frac{25M}{1000}$, la rotation finale est obtenue au bout de 80 heures, tandis que pour la solution $\frac{10M}{1000}$ de même composition, elle est obtenue au bout de 4 heures.

2° Pour chaque concentration, il y a un maximum sur la courbe de α_x en fonction de x ; ces maxima se déplacent vers la droite (WO^3 en excès) et tendent vers la position correspondant à $TH^2.2WO^3$ à mesure que la concentration augmente. Comme il existe un tungstotartrate $[2WO^3.TH^2].Na^2$, il paraît cer-

tain que ce complexe peut subsister sous forme colloïdale en solution concentrée et qu'il présente alors un pouvoir rotatoire tout à fait extraordinaire. Il est intéressant de remarquer que la première méthode n'a pas pu déceler son existence : l'addition de HCl change profondément le pH et le complexe $[2WO^3.TH^2] Na^2$ ne peut pas exister.

3° Si on calcule, par extrapolation, les rotations initiales, on trouve que le maximum est situé au milieu pour toutes les concentrations. Certainement le composé $[WO^3.TH^2] Na^2$ se forme le premier, et évolue ensuite plus ou moins complètement vers le composé $[2WO^3.TH^2]Na^2$.

4° Pour les solutions contenant TH^2 en excès, on a une mutarotation assez rapide ; elles ne deviennent jamais colloïdales. La grandeur des rotations est normale ; il s'agit donc de la dépolymérisation du tungstate et de la formation pure et simple du complexe $[WO^3.TH^2]Na^2$. Pour les solutions contenant WO^3 en excès, la courbe de mutarotation est tout autre. Au début il se produit une mutarotation assez rapide, comme dans le premier cas, puis pendant un certain temps les rotations restent à peu près constantes, enfin la mutarotation reprend mais très lentement alors que les solutions deviennent de plus en plus colloïdales.

5° Le processus de la formation du colloïde est aussi digne d'être signalé. Au début on a une solution très limpide. Puis l'effet Tyndall se manifeste, la lumière diffusée est bleue, celle qui traverse est jaune. On peut faire la lecture avec la lumière jaune du Hg jusqu'à ce que la formation du colloïde soit presque complète.

6° Il faut signaler que TH^2 solide et TH^2 en solution donnent des résultats très différents surtout dans le cas où $\frac{TH^2}{WO^3} = \frac{1}{2}$. Avec TH^2 solide, le colloïde ne se forme pas.

Voici un exemple : on a deux solutions de composition identique, dans l'une TH^2 est déjà en solution, dans l'autre TH^2 solide est dissous en présence du tungstate (1,48 g de TH^2 avec 6 g de $5WO^3.2Na^2O.12H^2O$, $\frac{TH^2}{WO^3} = \frac{1}{2}$, $v = 10 \text{ cm}^3$, $l = 2 \text{ cm}$)

I. — TH^2 solide

t	6 ^m 30	8	13	21	38,5	1 ^h 20	20,40
α_D	8,58	9,00	9,38	9,60	9,76	9,70	9,32

II. — TH^2 en solution

t	3 ^m	6	10	18	24	38	48	58	1 ^h 14	1,34	42
α_D	13,68	15,54	17,00	18,75	19,45	20,50	20,85	21,10	21,35	21,50	27,12

Dans (I), non seulement les rotations n'augmentent pas, mais elles deviennent sensiblement plus petites après quelque temps. Dans (II) la rotation finale est presque trois fois plus grande que dans (I). Il semble qu'avec TH^2 solide, il se forme tout simplement le composé ordinaire $[\text{2WO}^3.\text{TH}^2]\text{Na}^2$ ou $[\text{WO}^3.\text{TH}^2]\text{Na}^2$. Le composé colloïdal et très actif ne peut pas se former.

7° Non seulement le colloïde présente un pouvoir rotatoire de valeur très élevée, mais la dispersion est aussi beaucoup plus grande que celle d'un complexe tartro-métallique quelconque. Voici quelques valeurs pour la même solution (II), sous une faible épaisseur (2 mm.).

t	α_d	α_v	α_l	$\rho = \alpha_l/\alpha_d$
20 ^h 17	2,39	2,80	5,75	2,42
42,00	2,92	3,40	7,20	2,46

La dispersion des tartrates simples tels que TNa^2 est 1,76 ; celle des tartrates complexes transparents varie de 2, 0 à 2, 3.

c) **Influence de l'acidité.** — Il est connu que la vitesse de la formation de l'acide tungstique colloïdal est fonction du $p\text{H}$. L'addition d'un acide dans la solution tungsto-tartrique devrait modifier considérablement la vitesse de mutarotation. On aurait ainsi un moyen très commode pour étudier cette vitesse.

Nous opérons avec une solution de 10 cm³ contenant $\frac{7,5\text{M}}{1\,000}$ de TH^2 et $\frac{12,5\text{M}}{1\,000}$ de WO^3 , composition qui donne le maximum de rotation dans la 3^e série de mesures. La première mesure est faite avec l'addition de $\frac{\text{M}}{1\,000}$ NaOH , les rotations sont moins grandes. Avec la soude en quantité suffisante, on devrait atteindre les rotations correspondant à la formation du complexe normal $[\text{WO}^3.\text{TH}^2]\text{Na}^2$. Les autres mesures ont été faites avec HCl en quantité croissante (fig. 13).

Par addition de faibles quantités d'acide, on diminue un peu le pouvoir rotatoire du sel complexe de sodium. On voit cependant bien que la vitesse de mutarotation s'accélère beaucoup. L'addition de HCl facilite la mise en liberté de WO^4H^2 et par suite la formation du colloïde.

D'après notre hypothèse, en présence de HCl , la formation du colloïde est simplement une fixation de WO^4H^2 sur le complexe $[\text{WO}^3.\text{TH}^2]\text{Na}^2$ ou inversement. La méthode des variations continues ne devrait déceler rien de particulier pour la proportion $\frac{\text{WO}^3}{\text{TH}^2} = \frac{2}{1}$. Nous avons essayé d'abord d'opérer avec une forte concentration, la formation trop rapide du colloïde empêche toutes observations. Une série d'expériences a été faite en solution diluée. Les solutions sont limpides au début. Il y a une forte mutarotation, en même temps elles deviennent

de plus en plus colloïdales. Si on trace une courbe avec les rotations finales, on trouve en effet qu'il se forme encore en apparence une combinaison $2\text{WO}^3.\text{TH}^2$. Cependant, si on prend comme abscisse les rotations spécifiques par rapport à TH^2 , on trouve les plus grandes rotations vers $\text{TH}^2 = 0$, exactement comme dans le cas où on emploie $\text{WO}^4\text{Na}^2 + 2\text{HCl}$. Pour faire une étude comparative, nous prenons les mêmes concentrations que pour $\text{WO}^4\text{Na}^2 + 2\text{HCl}$; dans 50 cm^3 il y a $\frac{x}{1000} \text{ M WO}^3$ et $\frac{10-x}{1000} \text{ M TH}^2$; $l = 2,1 \text{ cm}$, température ambiante. La figure 14 donne les résultats.

d) Influence de la variation de température. — L'augmentation de la température décompose toujours les complexes non parfaits en leur consti-

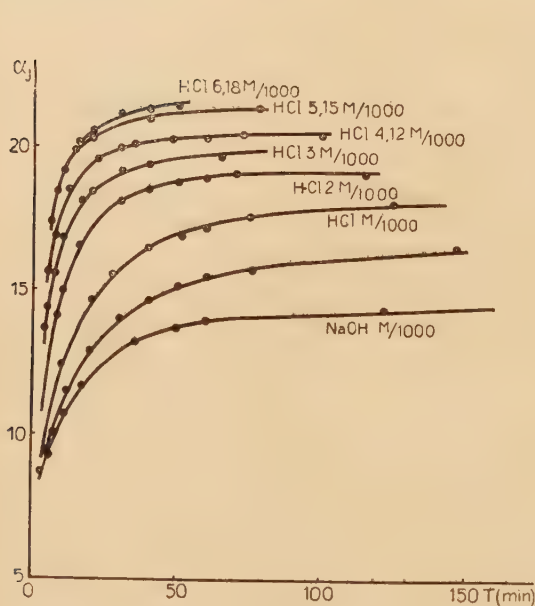


Fig. 13.

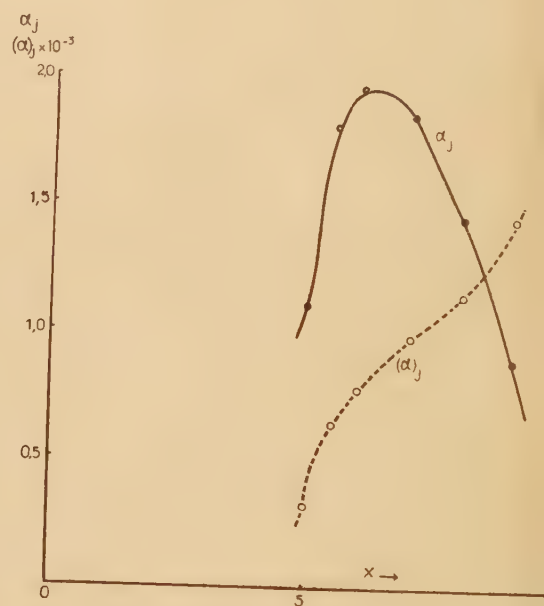


Fig. 14.

tuants. Notre complexe colloïdal présente un cas très particulier : l'augmentation de la température accélère beaucoup la vitesse de mutarotation, sans modifier toutefois la valeur finale. WO^4H^2 est libéré plus vite : par conséquent, la vitesse de mutarotation augmente aussi. Exemple : avec une solution contenant 0,675 g de TH^2 et 1,922 g de tungstate, dans $v = 10 \text{ cm}^3$ (9 parties de TH^2 avec 11 parties de WO^3), on trouve :

θ°	l	temps et rotations							
		t	10 ^m	25	2 ^h	5,25	6,18	8,00	9,11
20°	cm 2,14	α_J	3,57	3,74	3,76	4,10	4,20	4,50	4,70
		t	10 ^m	42	51	1 ^h 11	1,15		
48°	2,38	α_J	3,90	3,96	4,15	4,90	5,20		

On voit ce qui est obtenu à 20°C en 9 heures, on l'obtient à 48°C en une heure.

e) **Variation de l'indice de réfraction du complexe colloïdal en fonction du temps.** — Le complexe colloïdal présente encore une propriété intéressante : il est doué d'un indice de réfraction assez élevé. A mesure que le colloïde se forme, l'indice de la solution augmente très sensiblement. On peut même, en observant sa variation, suivre l'évolution du colloïde aussi facilement que par le pouvoir rotatoire. Nous signalons que le pouvoir rotatoire magnétique, propriété liée intimement à l'indice de réfraction, donne des résultats moins précis. Avec un champ où $Hl = 22\,000$ gauss, on ne peut pas observer la variation des rotations en fonction du temps, dont l'existence est indubitable.

Exemple: dans 10 cm³ on dissout 4,55 g de tungstate $5\text{WO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ avec 5 cm³ d'une solution de TH^2 à $\theta = 2 \left(\frac{\text{TH}^2}{\text{WO}_3} = \frac{2}{3} \right)$.

Les rotations α_J sont mesurées avec $l = 2,16$ cm, l'indice est mesuré avec un réfractomètre de Pulfrich. Les résultats numériques se trouvent dans les tableaux suivants :

t	6 ^m	9	15	25	58	35 ^h
N_J	1,39607	1,39647	1,39772	1,39852	1,39900	1,40147
t	5 ^m	8	16	26	57	18 ^h 30
α_J	13,20	14,90	17,08	18,46	19,90	21,27

f) **Effet des parois.** — Il semble que les particules colloïdales peuvent s'orienter sur les parois de la cuve. Une conséquence immédiate est que les rotations ne seront plus proportionnelles à l'épaisseur de la cuve. On prépare une solution contenant 6 g de tungstate $5\text{WO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ et 1,148 g de TH^2 dissous d'avance. Cette solution est conservée dans trois cuves d'épaisseur différente : 20 mm, 2 mm, et 1 mm (ces longueurs ont été vérifiées avec un palmer de précision dont la division est en μ). Au bout de 13 heures, la for-

mation du colloïde est très avancée et on mesure les rotations. Le tableau suivant résume les résultats.

l	20 mm	2 mm	1 mm
α_J	23,45	2,39	0,125
α_v	27,36	2,80	0,145
α_I	55,0	5,75	0,30
ρ	2,4	2,4	2,4

Les rotations spécifiques sont nettement plus grandes pour $l = 1$ mm.

CHAPITRE III

COMPLEXES MOLYBDOTARTRIQUES

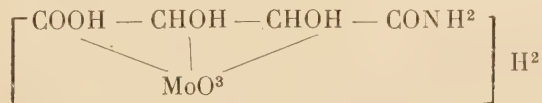
A. — GÉNÉRALITÉS

Les complexes molybdo-tartriques ont été étudiés par GERNEZ ⁽¹⁾. Depuis on a préparé plusieurs mélanges ⁽²⁾ ⁽³⁾ sans toutefois les faire cristalliser. Comme dans le cas des tungstotartrates, nous avons fait des études, soit en bloquant une des fonctions acide de TH^2 , soit en neutralisant plus ou moins l'acide molybdique. Nous avons confirmé d'une part, l'existence certaine de plusieurs composés, d'autre part, nous avons pu nous rendre compte quel rôle jouent les fonctions acide de TH^2 dans ces différents complexes.

B. — LES ACIDES COMPLEXES

$\text{TH}^2 + \text{MO}^4\text{H}^2$. M. DARMOIS ⁽⁴⁾ a étudié, par la méthode des variations continues, un acide complexe $2 \text{TH}^2.\text{MoO}^4\text{H}^2$. Il se compose de 2 parties de TH^2 et d'une partie de MoO^4H^2 , comme tous les composés du même genre.

$\text{T'HNH}^2 + \text{MoO}^4\text{H}^2$. Nous avons fait une même étude en employant l'acide tartramique. L'existence d'un composé $\text{T'HNH}^2.\text{MoO}^4\text{H}^2$ est décelée. Avec T'HNH^2 et WO^4H^2 , la combinaison est $2 \text{T'HNH}^2.\text{WO}^4\text{H}^2$, c'est le seul point différent entre les deux acides. Nous attribuons à ce composé la formule



Voici les résultats expérimentaux : dans 20 cm^3 il y a $(20 - x) \text{ cm}^3$ d'une solution de T'HNH^2 à $g = 0,1$ et $x \text{ cm}^3$ d'une solution de MoO^4H^2 à $g = 0,1$; $l = 20 \text{ cm}$, $t = 20^\circ\text{C}$. La courbe 15 donne les rotations en fonction de x . L'écart maximum se trouve pour $x = 10$.

⁽¹⁾ GERNEZ, *C. R.*, **104** (1887), p. 785, p. 1887.

⁽²⁾ ROSENHEIM et V. ITZIG, *Ber. der. d. c. G.*, **33** (1900), 707.

⁽³⁾ GROSSMANN et H. PÖTTER, *Ber. der d. c. G.*, **33** (1905), 3874.

⁽⁴⁾ Travaux non-publiés ; FREY l'a vérifié dans son Diplôme d'Etudes Supérieures (1931).

C) Les MOLYBDOTARTRATES

Avec l'acide molybdique plus ou moins neutralisé, on obtient 3 composés différents; l'analogie avec le tungstate est complète.

a) $\text{TH}^2 + \text{MoO}^4\text{HNa}$. — Dans 20 cm^3 il y a $(20 - x) \text{ cm}^3$ d'une solution de TH^2 à $\vartheta = 1$, et $x \text{ cm}^3$ d'une solution de MoO^4HNa à $\vartheta = 1$. On mesure α_v avec $\varphi = 20 \text{ cm}^3$, $l = 20 \text{ cm}$, $t = 20^\circ\text{C}$.

La courbe $\alpha_v = f(x)$ présente un maximum très accentué pour $x = 13,3$. L'existence du composé $[\text{2MoO}^3.\text{TH}^2]\text{Na}^2$ est donc vérifiée (fig. 16, I).

b) $\text{TH}^2 + \text{MoO}^4\text{Na}^2$. — GERNEZ a observé l'existence d'un composé $\text{TH}^2.\text{MoO}^4\text{Na}^2$ en introduisant MoO^4Na^2 dans une solution d'acide tartrique.

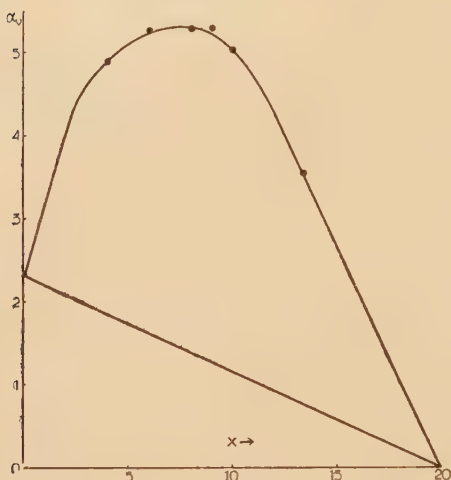


Fig. 15.

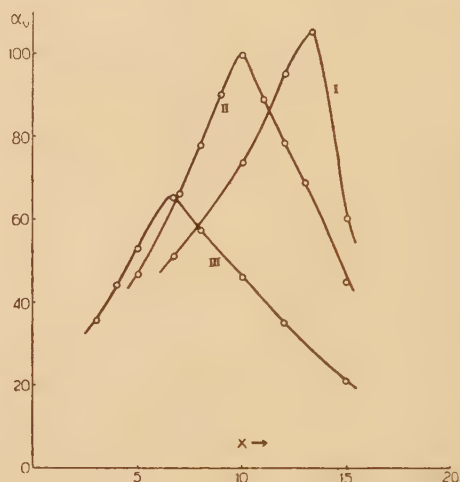


Fig. 16.

Le pouvoir rotatoire augmente rapidement. Au moment où la formation de $\text{TH}^2.\text{MoO}^4\text{Na}^2$ est complète, on trouve un palier sur la courbe. Nous faisons la même expérience avec la méthode des variations continues. $x \text{ cm}^3$ d'une solution de MoO^4Na^2 à $\vartheta = 1$, sont mélangés avec $(20 - x) \text{ cm}^3$ d'une solution de TH^2 à $\vartheta = 1$; $\varphi = 20 \text{ cm}^3$, $l = 20 \text{ cm}$, $t = 20^\circ\text{C}$. La courbe II de la figure 16 donne α_v en fonction de x . Sur cette courbe, il y a un maximum très accentué pour $x = 10$. Les deux branches de la courbe sont presque symétriques. C'est un exemple idéal pour la méthode des variations continues.

c) $\text{THNa} + \text{MoO}^4\text{Na}^2$. — En neutralisant une fonction acide de TH^2 , l'application de la méthode des variations continues décèle l'existence d'un autre composé $[\text{2TH}^2.\text{MoO}^3]\text{Na}^4$, analogue à $[\text{2TH}^2.\text{WO}^3]\text{Na}^4$ et à $[\text{2MH}^2.\text{MoO}^3]\text{Na}^4$

Voici les résultats numériques : x cm³ d'une solution de MoO^4Na^2 à $\vartheta = 1$ sont mélangés avec $(20 - x)$ cm³ d'une solution de THNa au même titre ; $\nu = 20$ cm³, $l = 20$ cm, $t = 20^\circ\text{C}$. La courbe III de la figure 16 représente α_v en fonction de x .

D) COMBINAISONS ENTRE T'HNH^2
ET LES MOLYBDATES

Une étude analogue est faite avec T'HNH^2 . Au lieu des trois composés obtenus avec TH^2 , on en trouve un seul $[\text{2T'HNH}^2.\text{MoO}^3]\text{Na}^2$. Il est obtenu, soit en mélangeant (A) 2 parties de T'HNH^2 avec 1 partie de MoO^4Na^2 , soit

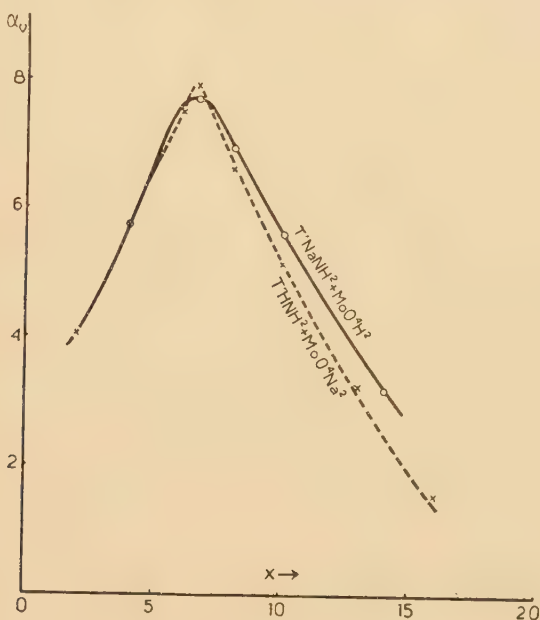


Fig. 17.

(B) 2 parties de T'NaNH^2 avec 1 partie de MoO^4H^2 . Les autres ne sont autre chose que des mélanges entre $[\text{2T'HNH}^2.\text{MoO}^3]\text{Na}^2$ et $\text{T'HNH}^2.\text{MoO}^4\text{H}^2$.

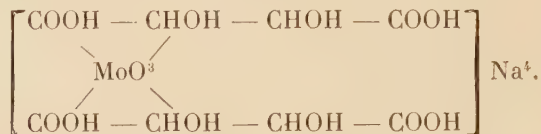
(A) x cm³ d'une solution de MoO^4Na^2 à $\vartheta = 0,2$ sont mélangés avec $(10 - x)$ cm³ d'une solution de T'HNH^2 au même titre ; $\nu = 10$ cm³, $l = 10$ cm, $t = 20^\circ\text{C}$ (courbe en ligne pointillée, figure 17).

(B) x cm³ d'une solution de MoO^4H^2 à $\vartheta = 0,2$ sont mélangés avec $(20 - x)$ cm³ d'une solution de T'NaNH^2 au même titre. $\nu = 20$ cm³, $l = 20$ cm, $t = 20^\circ\text{C}$. (figure 17, courbe en ligne pleine).

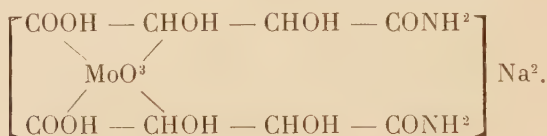
Ainsi, avec la suppression d'une fonction acide de TH^2 , on n'a qu'un seul composé au lieu de trois. On voit combien importants les deux fonctions acide de TH^2 dans la formation du complexe.

D'après ces études, on peut attribuer aux quatre complexes les formules suivantes :

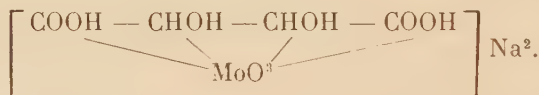
1° $[2\text{TH}^2.\text{MoO}^3]\text{Na}^4$. — La formation de ce composé exige une des fonctions acide de TH^2 . D'autre part, l'acide malique donne un composé du même genre. Donc sa formule de constitution doit être



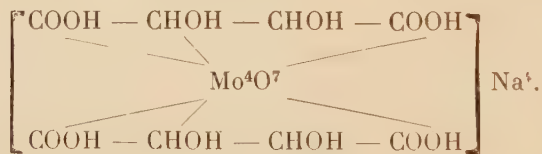
2° $[2\text{T}'\text{H}\text{NH}^2.\text{MoO}^3]\text{Na}^2$. — Dans $\text{T}'\text{H}\text{NH}^2$ il n'y a qu'une fonction acide libre. La formule de constitution est forcément



3° $[\text{TH}^2.\text{MoO}^3]\text{Na}^2$. — Ce corps exige les deux fonctions acide de TH^2 . D'autre part, avec MH^2 il n'existe pas de composé analogue. Donc sa formule de constitution doit être



4° $[2\text{MoO}^3.\text{TH}^2]\text{Na}^2$. — Ce corps exige aussi les deux fonctions acide de TH^2 . Par analogie avec les molybdo-malates cristallisés par M. DARMOIS sa formule de constitution doit être



E. — ACTION DES MOLYBDATES ALCALINS SUR LA SAPONIFICATION DE $\text{T}(\text{CH}^3)^2$

M. DARMOIS ⁽¹⁾ a trouvé que le tartrate d'éthyle et le malate d'éthyle, en présence d'un molybdate alcalin, présentent une mutarotation très importante ; la saponification des fonctions éther-sel est accélérée par la formation

(1) E. DARMOIS, *Bull. Soc. Chim.*, **43** (1923), 1214.

d'un complexe, combinaison de TH^2 libéré avec le molybdate. Avec le malate d'éthyle, il a démontré que la saponification se fait en deux temps. D'abord une des deux fonctions est saponifiée, avec formation d'un corps gauche $[\text{2MH}^2.\text{MoO}^3]\text{Na}^4$; puis toutes les deux sont saponifiées, avec la formation d'un corps droit $[\text{2MoO}^3.\text{MH}^2]\text{Na}^2$. Avec le tartrate d'éthyle les deux composés

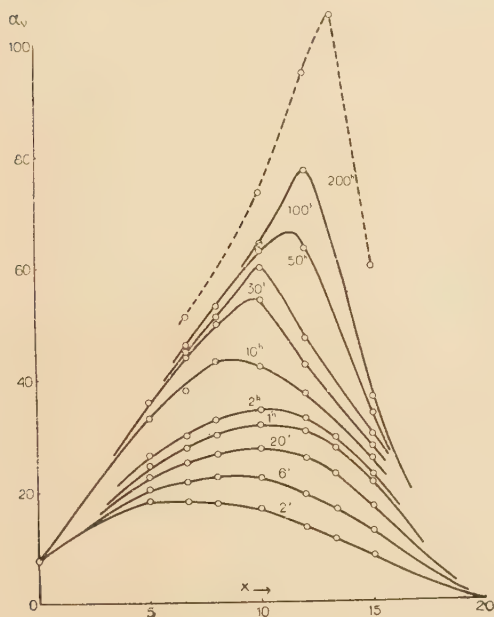


Fig. 18.

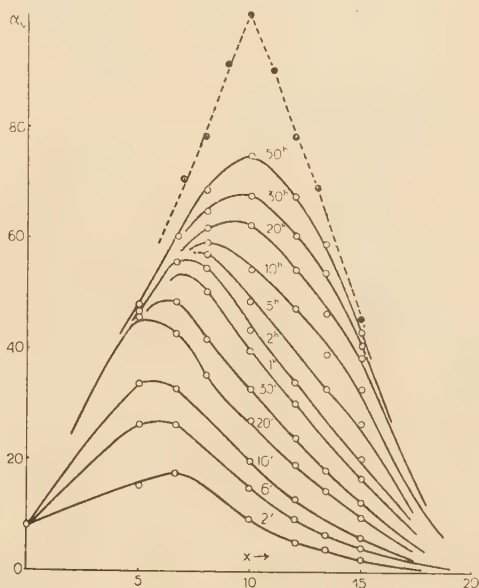


Fig. 19.

obtenus $[\text{2TH}^2.\text{MoO}^3]\text{Na}^4$ et $[\text{2MoO}^3.\text{TH}^2]\text{Na}^2$ sont droits. Par une simple mesure de mutarotation, on ne peut pas mettre en évidence que la saponification se fait en deux temps.

Avec le tartrate de méthyle et les molybdates alcalins nous avons utilisé de nouveau la méthode des variations continues. L'existence des composés ci-dessus est retrouvée.

1° $\text{T}(\text{CH}^3)^2 + \text{MoO}^4\text{NaH}$. — Nous commençons par MoO^4NaH , qui donne avec TH^2 le composé $[\text{2MoO}^3.\text{TH}^2]\text{Na}^2$. La solution de $\text{T}(\text{CH}^3)^2$ est à $\xi = 1$, celle de MoO^4NaH est également à $\xi = 1$; $(20 - x)$ cm³ de la première sont mélangés avec x cm³ de la dernière ; $l = 20$ cm, $v = 20$ cm³, $t = 20^\circ\text{C}$.

On trace des courbes (fig. 18) α_v en fonction de x à différents moments. Au début, le maximum est situé à $x = 6,7$, il se déplace vers la droite. La réaction ralentit de plus en plus. Les rotations qu'on obtient en mélangeant MoO^4NaH et TH^2 sont des limites extrêmes qu'on n'arrive pas à atteindre au bout de 15 jours.

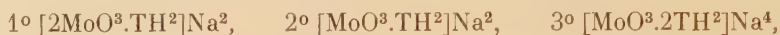
Des résultats analogues ont été obtenus en employant MoO^4HNH^4 et $\text{T}(\text{CH}^3)^2$.

$2^{\circ} \text{MoO}^4\text{Na}^2 + \text{T}(\text{CH}^3)^2$. — Si au lieu de MoO^4NaH on emploie MoO^4Na^2 , la réaction se passe au début exactement de la même façon, mais le maximum se déplace vers $\text{TH}^2/\text{MoO}^3 = 1$ et ne dépasse pas cette limite.

La figure 19 représente les résultats numériques : dans 20 cm^3 , il y a $x \text{ cm}^3$ d'une solution MoO^4Na^2 à $\theta = 1$, et $(20-x) \text{ cm}^3$ d'une solution de $\text{T}(\text{CH}^3)^2$ au même titre ; $\rho = 20 \text{ cm}^3$, $l = 20 \text{ cm}$, $t = 20^{\circ}\text{C}$.

D. — CONCLUSIONS

Les trois complexes molybdotartriques



présentent des analogies frappantes, d'une part avec les molybdomalates, d'autre part, avec les tungstotartrates. Néanmoins, les molybdomalates présentent un caractère particulier : c'est que le corps $[\text{MoO}^3.\text{MH}^2]\text{Na}^2$ n'existe pas. Il y a aussi une particularité chez les tungstotartrates : la suppression d'une fonction acide de TH^2 réduit le nombre des composés possibles à un seul $[2\text{T'HNH}^2.\text{WO}^3]\text{Na}^2$.

L'étude faite avec T'HNH^2 et $\text{T}(\text{CH}^3)^2$ nous fournit quelques précisions sur la constitution de ces composés ; ainsi pour les corps du type 1° et 2° , la présence des deux fonctions acide est indispensable ; pour ceux du type 3° , la présence d'une seule fonction acide est suffisante.

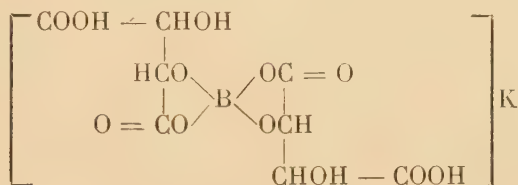
L'acide malique donne avec les molybdates ou les tungstates des composés du type 1° et 3° . Pour la formation de ceux-ci une fonction alcool est suffisante. D'autre part, l'acide malique ne donne pas le composé du type 2° . Pour ceux-ci les deux fonctions acide et les deux fonctions alcool sont toutes nécessaires. Les formules de constitution déjà mentionnées résument toutes ces remarques.

CHAPITRE IV

COMPLEXES BOROTARTRIQUES

A. — GÉNÉRALITÉS

Biot ⁽¹⁾ a, le premier, étudié les boratartrates. Après un siècle de recherches, la question était à peine avancée. Depuis les travaux de M. DARMOIS ⁽²⁾ les grandes lignes sont établies. M. LOWRY ⁽³⁾ a isolé un complexe $2\text{TH}^2\cdot\text{BO}^2\text{K}$ dont l'existence est déjà signalée par M. DARMOIS. Ce corps cristallise très bien. Mais en solution aqueuse, nous montrerons qu'il se décompose en donnant TH^2 et un autre composé TBK plus actif et de dispersion plus grande. Le complexe BT^2K , suivant la formule proposée par LOWRY, s'écrit



Il présente deux fonctions acide à l'état libre. A notre avis, c'est pourquoi il se décompose immédiatement en solution aqueuse.

M. LOWRY et ses élèves ⁽⁴⁾ ont ensuite isolé un complexe analogue avec $\text{T}(\text{CH}^3)^2$. Le pouvoir rotatoire en solution aqueuse a été mesuré. Comme la fonction éther-sel est encore instable en solution, ils ont observé une mutarotation qui s'explique par la décomposition du composé $2\text{TCH}^3\cdot\text{BO}^2\text{K}$. Nous y reviendrons plus loin.

Nous avons fait la même étude avec $\text{T}''(\text{NH}^2)^2$ et $\text{T}'\text{H}\text{NH}^2$. La fonction amide est remarquablement stable. Nous avons obtenu non seulement un composé du même type que celui de M. LOWRY $2\text{T}'\text{H}\text{NH}^2\cdot\text{BO}^2\text{Na}$, stable même en solution diluée, mais nous avons cristallisé aussi un autre complexe $\text{T}''(\text{HN}^2)^2\cdot\text{BO}^2\text{Na}$ également très stable.

⁽¹⁾ BIOT, *Ann. Chim. et Phys.*, **11** (1844), 82 ; **29** (1850), 341 et 431 ; **59** (1860), 229.

⁽²⁾ E. DARMOIS, *Journ. Chim. Physique*, **23** (1926), 131 et 650 ; **27** (1930), 180.

⁽³⁾ LOWRY, *Journ. Chim. Soc. London*, **131** (1929), 2853.

⁽⁴⁾ JONES, *Journ. Chim. Soc. London*, **136** (1933), 952.

Nous exposerons tout d'abord ce qui concerne quelques acides borotartriques, puis nous montrerons comment BT^2K n'existe pas en solution, enfin nous étudierons les borotartramates et leurs méthodes de préparation.

B. — LES ACIDES BOROTARTRIQUES

M. DARMOIS a trouvé le composé $2\text{TH}^2.\text{B}(\text{OH})^3$, acide correspondant au complexe BT^2K . Cet acide complexe est peu stable ; le pouvoir rotatoire varie beaucoup avec la concentration. Avec l'acide tartramique, $\text{B}(\text{OH})^3$ donne sûrement un acide complexe nouveau. Mais la courbe $\alpha_v : x$ est très aplatie ; la position de l'écart maximum est mal définie. Il nous a semblé raisonnable de lui attribuer la composition $2\text{T}'\text{HNH}^2.\text{B}(\text{OH})^3$ avec $2\text{T}'\text{HNH}^2.\text{BO}^2\text{Na}$ comme sel correspondant. Voici les résultats expérimentaux à propos de ce complexe.

Dans 20 cm^3 il y a $x \text{ cm}^3$ d'une solution de $\text{B}(\text{OH})^3$ à $\xi = 0,1$, et $(20 - x) \text{ cm}^3$ d'une solution de $\text{T}'\text{HNH}^2$ à $\xi = 0,1$; $\nu = 20 \text{ cm}^3$, $l = 20 \text{ cm}$, $t = 20^\circ\text{C}$ (voir figure 24).

C. — SELS COMPLEXES

a) **Existence des composés BTK et BTK^2 .** — En vue de mettre en évidence le composé BT^2K , nous appliquons la méthode des variations continues dans

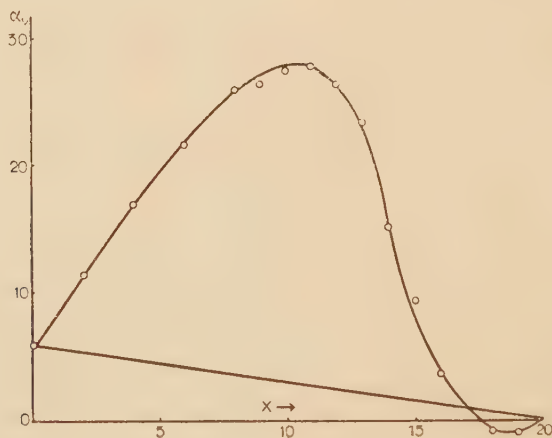


Fig. 20.

les mélanges $\text{TH}^2 + \text{BO}^2\text{K}$. Chose inattendue, il n'y a aucune singularité sur la courbe pour la composition $2\text{TH}^2.\text{BO}^2\text{K}$. En revanche, il y a un maximum très accentué correspondant à la composition $\text{TH}^2.\text{BO}^2\text{K}$.

On prépare : 1^o une solution de TH^2 à $\xi = 1$, 2^o une autre de BO^2K à $\xi = 1$; $x \text{ cm}^3$ de 2^o sont mélangés avec $(20 - x)$ de 1^o. On mesure les rotations α_v avec $\nu = 25 \text{ cm}^3$, $l = 20 \text{ cm}$, $t = 20^\circ\text{C}$ (fig. 20).

L'allure de la courbe $\alpha_r = f(x)$ est digne d'être examinée en détail, le maximum n'est pas tout à fait situé au milieu. La branche droite de la courbe présente un point d'inflexion. En ajoutant un léger excès de BO^2K au mélange équimoléculaire $\text{TH}^2 + \text{BO}^2\text{K}$, la rotation augmente (formation de BTK^2); un grand

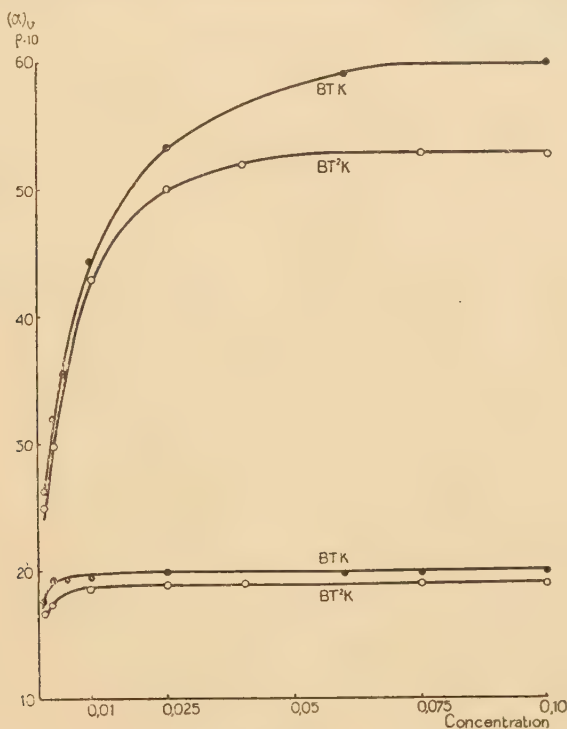


Fig. 21.

excès la diminue jusqu'à des valeurs négatives (décomposition du complexe par KOH et formation d'un nouveau complexe lévogyre, voir plus loin). On peut s'assurer que le composé formé est bien BTK .

b) Pouvoir rotatoire spécifique de BTK . — Le composé BTK est incristallisable. Nous déterminons son pouvoir rotatoire à différentes concentrations en diluant une solution très concentrée contenant $\frac{\text{M}}{10} \text{TH}^2$, $\frac{\text{M}}{10} \text{B(OH)}^3$ et $\frac{\text{M}}{10} \text{KOH}$. On calcule la concentration C en ajoutant les poids des substances utilisées (Fig. 21).

c) Pouvoir rotatoire spécifique de BT^2K . — En vue de comparer le pouvoir rotatoire de BTK à celui de BT^2K , une solution de ce dernier est préparée. Cette solution contient $\frac{2\text{M}}{10} \text{TH}^2$, $\frac{\text{M}}{10} \text{B(OH)}^3$, et $\frac{\text{M}}{10} \text{KOH}$. La concentration est

calculée en ajoutant simplement les poids des substances utilisées, donc le pouvoir rotatoire spécifique est un peu inférieur à celui trouvé par M. LOWRY.

On trace les courbes $(\alpha)_v$ et $\bar{\rho}$ en fonction des concentrations. Non seulement BTK est plus actif que BT²K, mais il est aussi d'une dispersion plus grande.

A concentration moléculaire égale ($\frac{M}{100}$ dans 100 cm³) le pH de BT²K est < 3 , celui de BTK est 5,5. Si on dose l'acidité dans BTK avec NH⁴OH qui décompose moins le complexe, on trouve une fonction acide libre. On en trouve trois pour BT²K; il est donc certain que BT²K est un mélange de BTK et TH². Une étude cryoscopique ⁽¹⁾ due à M^{lle} URI, montre aussi l'inexistence de BT²K. Il y a encore une preuve en faveur de notre hypothèse, c'est l'effet de la neutralisation par de la potasse. Pour BTK, le pouvoir rotatoire passe par un maximum pour la composition BTK² qui doit être le sel le plus actif et le plus stable. Pour BT²K, on a au début une précipitation de THK puis une augmentation de pouvoir rotatoire: TH² en excès est donc transformé en TKH et puis en TK².

En résumé, BT²K cristallisé n'existe pas en solution. Les vrais complexes sont BTK et BTK².

D. — ACTION DE BO²Na SUR T(CH³)²

En mélangeant T(C²H⁵)² avec le borate de soude, M. DARMOIS ⁽²⁾ a observé

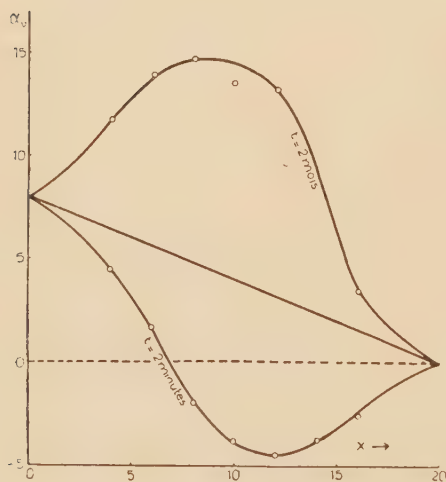


Fig. 22.

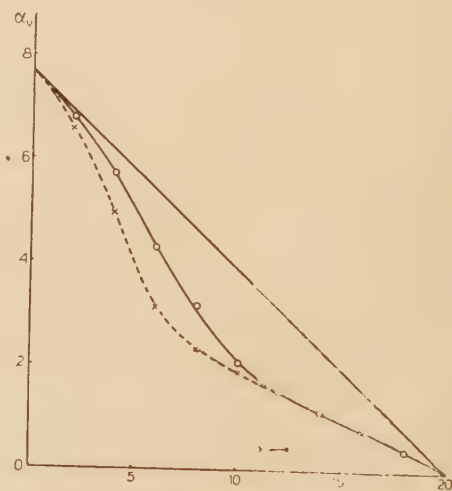


Fig. 23

la formation d'un composé gauche T(C²H⁵)².BO²Na. Ce corps est très instable, il se transforme en un autre composé fortement droit que M. DARMOIS a supposé

⁽¹⁾ M^{lle} URI, *Diplôme d'Etude Supérieure* (1934).

⁽²⁾ E. DARMOIS, *Journ. Chim. Phys.*, **27** (1930), 182.

être $2\text{TH}^2.\text{BO}^2\text{Na}$. Cette transformation se manifeste par une mutarotation excessivement rapide au début mais très ralentie vers la fin. Nous avons fait une même étude avec $\text{T}(\text{CH}^3)^2$. La vitesse de mutarotation et les valeurs des rotations intermédiaires ne nous intéressent pas. La figure 22 donne les rotations pour $t = 2$ minutes et celles obtenues au bout de 2 mois.

Dans 20 cm^3 , il y a $x\text{ cm}^3$ de BO^2Na à $\varphi = 1$ et $(20-x)\text{ cm}^3$ de $\text{T}(\text{CH}^3)^2$ au même titre, $l = 20\text{ cm}$, température ambiante.

Le premier composé gauche est bien $\text{T}(\text{CH}^3)^2.\text{BO}^2\text{Na}$. Mais le deuxième composé droit est $\text{TH}^2.\text{BO}^2\text{Na}$ au lieu de $2\text{TH}^2.\text{BO}^2\text{Na}$. Le corps gauche devrait avoir le radical BO lié aux deux fonctions alcool de $\text{T}(\text{CH}^3)^2$ ce que nous verrons plus loin.

F. — BOROTARTRAMATE DE SODIUM

Parmi les complexes du type BIOT-GERNEZ ⁽¹⁾, la plupart exigent l'existence de fonctions OH acide et de fonctions OH alcool. En particulier, l'acide borique peut se combiner avec des polyalcools ne possédant pas de fonctions OH acide. Ainsi la mannite, la glycérine, les sucres, donnent des composés qu'on appelle spiranes ⁽²⁾. Le composé gauche qu'on observe momentanément $\text{T}(\text{CH}^3)^2.\text{BO}^2\text{Na}$ est sûrement un corps de même nature.

Nous avons fait la même expérience avec la tartramide $\text{T}''(\text{NH}^2)^2$, et l'acide tartramique $\text{T}'\text{H}\text{NH}^2$ dans l'intention d'avoir un composé stable où le radical BO serait lié aux fonctions OH alcool.

a) $\text{T}''(\text{NH}^2)^2 + \text{BO}^2\text{Na}$. — On prépare 1° une solution de BO^2Na à $\varphi = 0,2$, 2° une solution de $\text{T}''(\text{HN}^2)^2$ au même titre. $x\text{ cm}^3$ de 1° sont mélangés avec $(20-x)\text{ cm}^3$ de 2°; $\rho = 20\text{ cm}^3$, $l = 20\text{ cm}$, $t = 20^\circ\text{C}$.

x	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18
α_v	7,44	6,82	5,66	4,30	3,18	2,07	1,52	1,17	0,78	0,42

La courbe $\alpha_v : x$ présente un écart minimum pour $x = 10$ ce qui signifie qu'un composé analogue à $\text{T}(\text{CH}^3)^2.\text{BO}^2\text{Na}$ est formé. En général, lorsque les fonctions alcool sont engagées, il y a une diminution du pouvoir rotatoire qui peut devenir négatif. $\text{T}''(\text{NH}^2)^2$ est un corps très actif. Dans le corps $\text{T}''(\text{NH}^2)^2.\text{BO}^2\text{Na}$ le signe de la rotation n'est pas inversé, mais la rotation est quand même réduite de moitié.

Pour étudier la stabilité de ce composé, une étude non équimoléculaire est faite de façon suivante ; dans 20 cm^3 il y a $x\text{ cm}^3$ d'une solution de BO^2Na

(1) Ce nom a été donné par M. DARMOIS pour désigner les composés qui contiennent d'une part un oxyde amphotère, d'autre part un acide-alcool α ou un polyalcool.

(2) Les Spiranes (Bæseken) 4^e Conseil de l'Institut International Solvay, 1931, p. 72.

à $\vartheta = 0,4$, et $(20-x)$ cm³ d'une solution de $T''(NH^2)^2$ à $\vartheta = 0,2$; $v = 20$ cm³, $l = 20$ cm, $t = 20^\circ\text{C}$.

x	2	4	6	7	8	10	12	16
α_v	6,39	4,75	3,12	2,63	2,34	1,90	1,54	0,79

L'écart entre la courbe $\alpha_v = f(x)$ et celle pour $T''(NH^2)^2$ seule est maximum pour $x = 6,6$. Si on calcule la constante K de la réaction :



$$K = \frac{[\text{BO}^2\text{Na}][T''(NH^2)^2]}{[\text{complexe}]}$$

on trouve $K = 0$. Le complexe est donc d'une stabilité parfaite. Nous avons tenté de le faire cristalliser. L'opération est très simple, on dissout $T''(HH^2)^2$ pulvérisé dans une solution de BO^2Na . L'évaporation dans le vide donne de beaux cristaux au bout de quelques heures. Une analyse montre que la composition est $[\text{BO} \cdot T''(NH^2)^2] \text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Pour $c = 5$ et $t = 20^\circ\text{C}$, son pouvoir rotatoire spécifique est $(\alpha)_s = 69,5$, $(\alpha)_v = 79,5$, $(\alpha)_I = 139,0$; avec $\rho = 2,00$.

b) $T'HNH^2 + \text{BO}^2\text{Na}$. — Le complexe BT^2K isolé par M. LOWRY contient

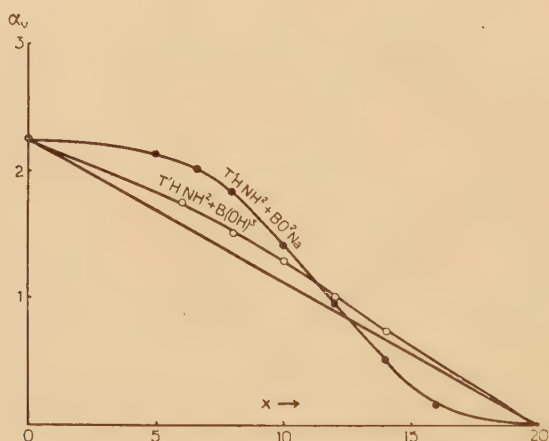


Fig. 24.

deux fonctions acide libres, ce qui le rend très instable en solution. LOWRY lui propose une formule intéressante au point de vue de la tétra-coordination du bore. L'acide tartramique doit donner un composé analogue mais beaucoup

plus stable, n'ayant plus de fonctions acide libres. Une étude en solution nous a montré en effet l'existence d'un composé $\text{BO}^2\text{Na} \cdot 2\text{T'HNH}^2$.

Dans 20 cm^3 , on mélange $x \text{ cm}^3$ d'une solution de BO^2Na à $g = 0,2$ avec $(20-x) \text{ cm}^3$ d'une solution de T'HNH^2 au même titre, $\rho = 20 \text{ cm}^3$, $l = 20 \text{ cm}$, $t = 20^\circ\text{C}$ (fig. 24).

x	0	5	6	6,6	8	10	12	14
x_f	1,94	1,82	1,69	1,76	1,58	1,28	0,79	0,47
x_v	2,25	2,12	1,94	2,00	1,82	1,41	0,96	0,51
x_1	3,90	3,95	3,41	3,55	3,25	2,50	1,58	0,94

L'écart entre la courbe $x_v = f(x)$ et celle de T'HNH^2 seul est maximum pour $x = 6,6$. L'existence de $2\text{T'HNH}^2 \cdot \text{BO}^2\text{Na}$ est donc démontrée.

F. — CONCLUSIONS

Dans cette partie du travail, nous avons montré que BT^2K n'existe pas en solution. Un composé analogue mais plus stable est obtenu si une des fonctions acide de TH^2 est transformée en amide. Un autre corps $[\text{T}''(\text{NH}^2)_2 \cdot \text{BO}] \cdot \text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été aussi isolé, où le radical BO est lié uniquement aux fonctions alcool.

CHAPITRE V

ALUMINO-TARTRATES

A. — GÉNÉRALITÉS

Biot ⁽¹⁾ a observé que l'alumine se dissout dans l'acide tartrique en donnant un corps amorphe lévogyre en solution concentrée et dextrogyre en solution diluée. THÉNARD ⁽²⁾ a pu dissoudre de l'alumine dans une solution de bitartrate de potassium et aussi dans une solution neutre du tartrate. QUADRAT et KORECKY ⁽³⁾ ont préparé un corps de formule $\text{TAI} \cdot \text{NH}_4$. Tous ces composés sont incristallisables. Leur pouvoir rotatoire, tantôt droit, tantôt gauche, présente une variation extrême. Nous avons repris cette étude en vue de préciser, pour chaque composé, les conditions d'existence, les relations mutuelles et de déterminer leur constitution. Pour cela, nous avons étudié la fixation de l'alumine sur TH^2 , $\text{T}''(\text{NH}^2)^2$, $\text{T}'\text{H}\text{NH}^2$ et finalement l'action de AlO^2K sur $\text{T}(\text{CH}^3)^2$. Nous terminerons par la dissolution de l'aluminium dans une solution de TNa^2 en présence d'un peu de soude; d'où une nouvelle méthode pour étudier la corrosion de l'aluminium et de ses alliages.

B. — COMPOSES EN SOLUTION ACIDE

A l'ébullition, l'alumine fraîchement préparée se dissout facilement dans une solution d'acide tartrique. Une molécule d'acide pent dissoudre une molécule d'alumine. Comme Biot l'a observé, la solution concentrée dévie à gauche la lumière polarisée et la solution diluée à droite. Par la méthode des variations continues, nous trouvons que les deux corps de propriétés si différentes contiennent tous en parties égales TH^2 et l'alumine.

Une série de solutions est préparée; chacune contient $(1 - x) \frac{\text{M}}{5}$ de TH^2 et $x \frac{\text{M}}{5}$ d'alumine: x varie de 0 à 1, le volume étant toujours 50 cm^3 . On polarise sous 2 dm, la température maintenue à 20°C. On répète les mesures en diluant à moitié successivement les solutions. Pour rendre les rotations comparables les valeurs trouvées sont multipliées par un facteur correspondant.

⁽¹⁾ BIOT, *Mémoire d'Académie*, 1836-1837.

⁽²⁾ THÉNARD, *Ann. Chim. Phys.*, **33** (1801), 30.

⁽³⁾ QUADRAT et KORECKY, *Zeit. a. Chem.*, **63** (1909), 313.

$\frac{\alpha}{\rho}$	0,1	0,15	0,4	0,5	0,75
50 cc.	12,81	11,75	-0,21	-2,91	2,43
2 × 50	16,22	16,00	6,30	4,66	6,00
4 × 50	18,92	19,72	13,20	12,75	8,72
8 × 50	20,48	23,04	20,40	21,60	13,28
16 × 50	21,92	26,24	28,00	32,00	15,06
32 × 50	23,36	29,24	33,60	38,40	16,95
64 × 50	24,9	30,08	36,48	41,00	17,92

Nous supposons que dans le corps gauche obtenu, l'aluminium devrait être lié à une fonction acide et aux deux fonctions alcool, nous reviendrons sur cette question.

En vue d'étudier la variation du pouvoir rotatoire et de la dispersion, on

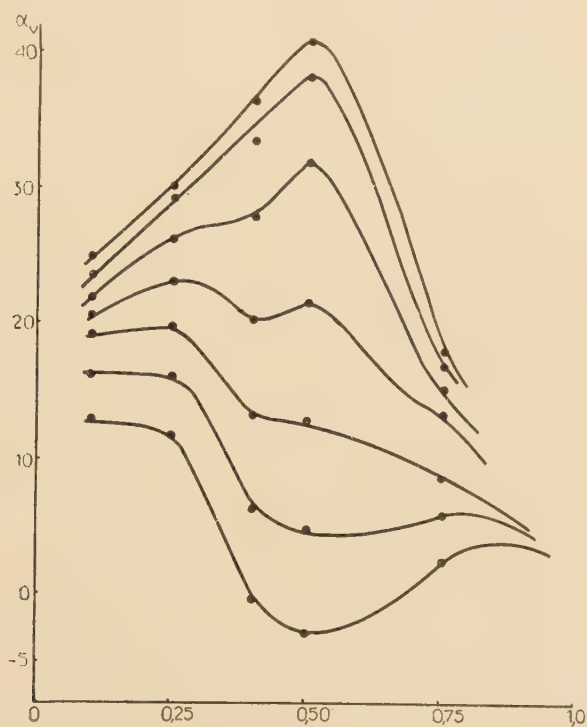


Fig. 25.

prépare une solution très concentrée et fortement lévogyre. On dilue cette solution ; et, après chaque dilution, le pouvoir rotatoire est mesuré. En supposant le poids de la substance active égale à la somme de celui de TH^2 et de $\text{Al}(\text{OH})^3$, on calcule le pouvoir rotatoire spécifique. Les courbes de $(\alpha)_I$, $(\alpha)_v$, $(\alpha)_I$ et de $\rho = \alpha_I / \alpha_v$ en fonction des concentrations sont tracées (fig. 26). En

solution concentrée, les rotations sont gauches et la dispersion 1,5 environ. En solution diluée, elles sont droites et la dispersion est 2,1. Pour les solutions à concentrations intermédiaires on a un mélange de deux substances à dispersion inégale, la courbe de dispersion présente un point de discontinuité en passant de $-\infty$ à $+\infty$. Le diagramme rectiligne de M. DARMOIS (1) montre bien l'existence de deux et pas plus de deux constituants.

La présence d'une grande quantité de SO^4Na^2 favorise considérablement

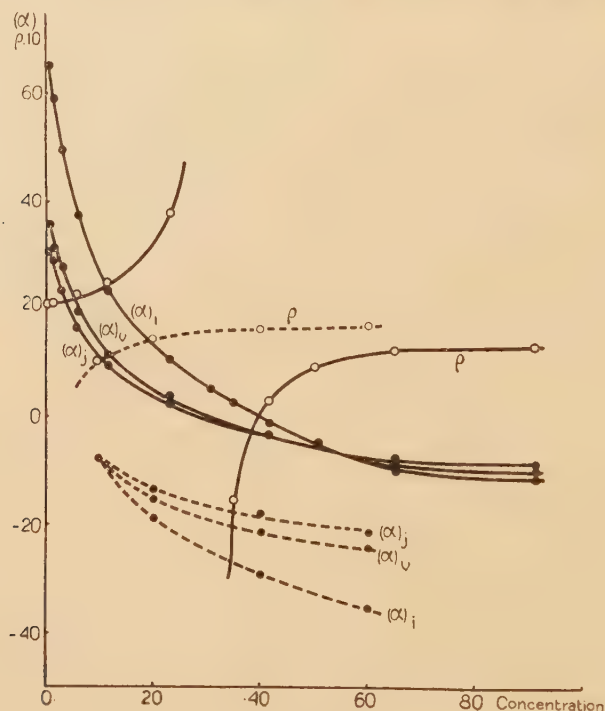


Fig. 26.

le corps gauche. En réalité, c'est un artifice pour avoir une solution encore plus concentrée. Dans la figure 26, les courbes pointillées représentent les mesures faites avec une teneur en sulfate de 80 g dans 100 cm³ ($l = 18$ mm.).

En ajoutant une partie de soude dans le composé $\text{TH}^2\text{Al}(\text{OH})^2$ on trouve une solution encore acide dont le pouvoir rotatoire augmente avec la dilution. Mais la dispersion reste presque constante et les rotations ne deviennent jamais négatives. Ce corps $[\text{TAl}]\text{Na}$ est signalé par plusieurs auteurs. A notre avis, c'est le sel acide d'un composé dont nous parlerons après. La figure 27 représente la variation de $(\alpha)_e$ en fonction de la concentration.

(1) E. DARMOIS, *Ann. Chim. Physique*, 22 (1911), 247.

C. — COMPLEXES STABLES EN SOLUTION FAIBLEMENT BASIQUE

La courbe de neutralisation de $\text{TH}^2.\text{Al}(\text{OH})^3$ par KOH ne présente aucune singularité pour $\text{TH}^2.\text{Al}(\text{OH})^3.\text{KOH}$. Un maximum est obtenu pour la compo-

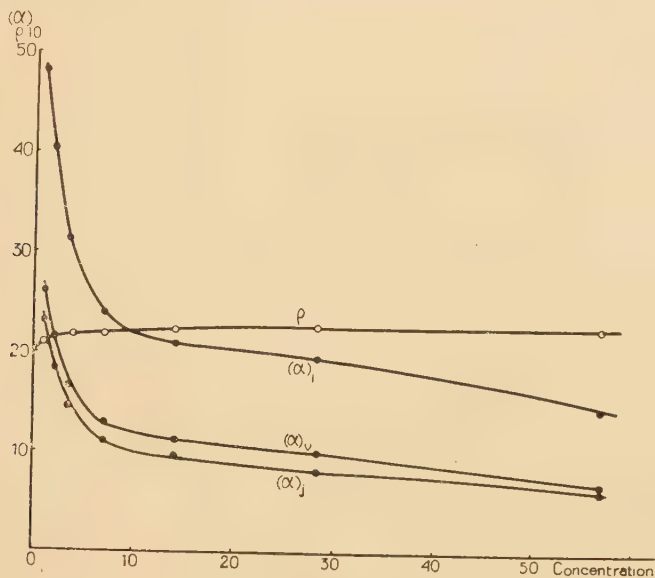


Fig. 27.

sition $\text{TH}^2.\text{Al}(\text{OH})^3.2\text{KOH}$. Il existe donc un composé $\text{TH}^2.\text{Al}(\text{OH})^3.2\text{KOH}$

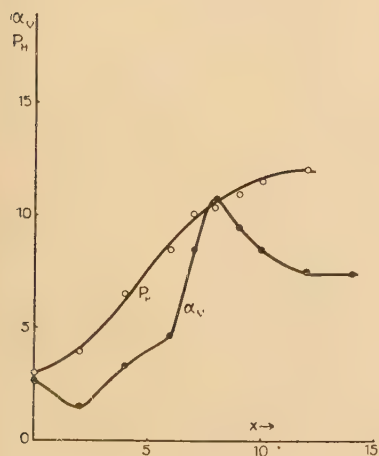


Fig. 28.

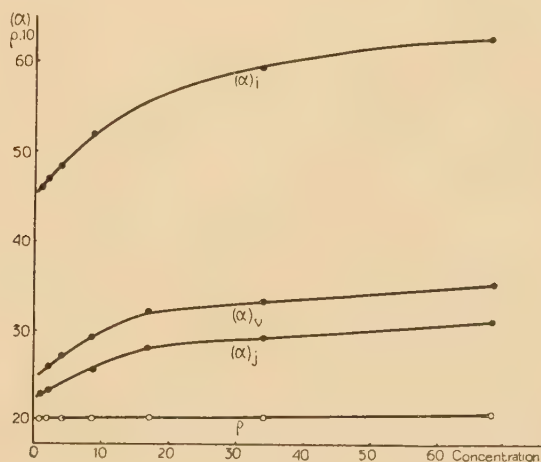


Fig. 29.

stable en milieu faiblement basique. Un excès de potasse diminue brusquement le pouvoir rotatoire.

Ex. : dans 25 cm³ il y a $\frac{8M}{1000}$ TH².Al(OH)³. On y ajoute $\frac{2xM}{1000}$ KOH. Les rotations sont mesurées avec $l = 20$ cm et $t = 20^\circ\text{C}$. En même temps on fait une estimation du pH avec les indicateurs colorés (fig. 28).

Pour $x = 8$, c'est-à-dire pour la composition AlTK², les rotations sont maxima et le pH est environ 10,5. Le corps signalé par THÉNARD et préparé en dissolvant de l'alumine dans une solution de tartrate neutre de potassium est identique à celui-ci.

Pour étudier le pouvoir rotatoire de ce composé, une solution concentrée a été préparée. La figure 29 représente la variation du pouvoir rotatoire avec la dilution.

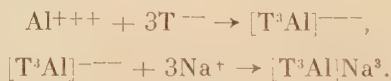
Ce composé se comporte tout autrement que le précédent : le pouvoir rotatoire augmente avec la concentration. La dispersion est presque constante : il s'agit d'un composé assez stable à toutes les concentrations.

D. — COMPOSÉ STABLE EN SOLUTION BASIQUE

Dans une publication antérieure ⁽¹⁾, nous avons signalé l'existence d'un composé [Al(TH²)³]Na³. On prépare des solutions de Al²(SO⁴)³ (concentration moléculaire $\frac{C}{2}$, C par rapport à Al⁺⁺⁺) de NaOH (3C) et de tartrate de sodium (C). on mélange $\frac{x}{2}$ cm³ de sulfate à (20—x) cm³ de tartrate et l'on ajoute $\frac{x}{2}$ cm³ de soude. On construit les courbes $\alpha_v = f(x)$.

Les rotations exprimées dans la figure 30 se rapportent aux deux concentrations C = 0,5 M, et C = 1,0 M. On a mesuré α_v avec $v = 20$ cm³, $l = 20$ cm, $t = 20^\circ\text{C}$.

L'écart maximum entre les courbes (fig. 30) $\alpha_v = f(x)$ et celles qui représentent le pouvoir rotatoire de TNa² pur a lieu pour $x = 5$. Il est absolument indispensable de mélanger d'abord TNa² à Al²(SO⁴)³ et d'ajouter ensuite NaOH : sinon Al(OH)³ précipite. Le mécanisme de la réaction doit être le suivant



Nous supposons l'existence d'un ion complexe où l'ion Al⁺⁺⁺ est dissimulé. En effet PO⁴Na²H ne peut précipiter l'aluminium dans cette solution.

La solution est très basique. Pour connaître le pH de stabilité du complexe, on étudie en même temps le pH avec l'électrode à hydrogène et le pouvoir rotatoire.

On prend 10 cm³ d'une solution de Al⁺⁺⁺ à $\eta = 0,4$, 10 cm³ d'une solution

⁽¹⁾ YEU KI HENG, *C. R.*, **196** (1933), 259.

de TNa^2 à $\theta = 1,2$, $x \text{ cm}^3$ d'une solution de NaOH à $\theta = 1,2$, et on complète à 50 cm^3 avec de l'eau.

La figure 31 donne α_v et le pH en fonction de x . Pour $x = 10$, la composition est $[\text{AlT}^3]\text{Na}^3$. La rotation est un peu inférieure à la valeur

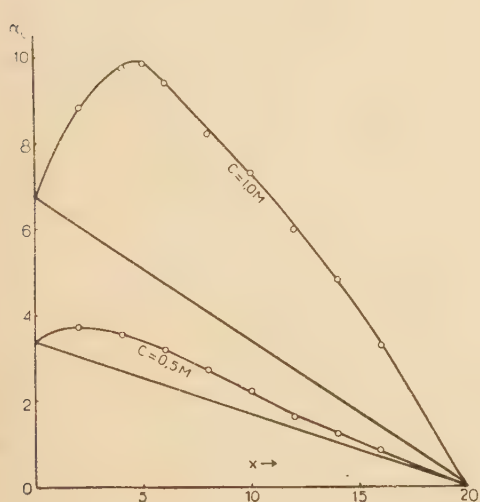


Fig. 30.

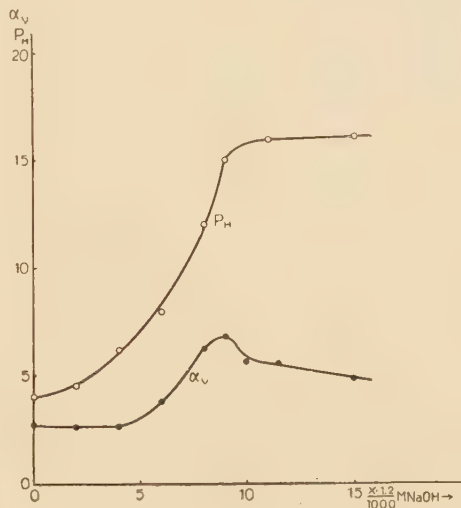


Fig. 31.

maximum mais diminue peu lorsqu'on ajoute encore de la soude. Le pH est supérieur à 15.

Une deuxième méthode pour l'étude de ce corps consiste à dissoudre l'aluminium métallique dans une solution de tartrate neutre de sodium en présence d'un peu de soude. L'aluminium passe en solution sous forme d'aluminate AlO^2Na , qui peut se combiner avec TNa^2 et former le complexe $[\text{T}^3\text{Al}]\text{Na}^3$. Par suite de cette réaction, on obtient de la soude mise en liberté. Il est à remarquer que la quantité de soude libérée dépend uniquement de la quantité de tartrate mise en œuvre.

A cause de la lenteur de la dissolution de l'aluminium, on observe une mutarotation, qui dépend beaucoup de la pureté de l'aluminium. Nous avons ainsi une nouvelle méthode pour étudier la corrosion de l'aluminium et de ses alliages. En particulier, on peut utiliser ceci pour déterminer d'une façon rapide et précise la pureté d'un échantillon d'aluminium ; un chapitre sera consacré à cette question.

E. — ACTION DE $\text{Al}(\text{OH})^3$ SUR $\text{T}^-\text{H}\text{NH}^2$

L'acide tartrique dissout l'alumine en donnant un corps lévogyre en solution concentrée et dextrogyre en solution diluée. Il s'agit évidemment d'une transformation moléculaire. Jusqu'à présent, on ne savait rien sur cette trans-

formation. Nous avons étudié cette question en faisant dissoudre $\text{Al}(\text{OH})^3$ fraîchement préparé dans une solution de tartramide ou d'acide tartramique.

La tartramide ne donne aucune combinaison avec $\text{Al}(\text{OH})^3$. Toutes les hypothèses où l'on prétend que $\text{Al}(\text{OH})^3$ est lié directement avec les fonctions alcool de TH^2 sont donc à écarter. Avec l'acide tartramique, les choses se passent tout autrement, on obtient des solutions lévogyre, même en solution très diluée.

La méthode des variations continues est utilisée. On prépare des portions bien définies de $\text{Al}(\text{OH})^3$, on les solubilise avec des quantités de T'HNH^2 égale-

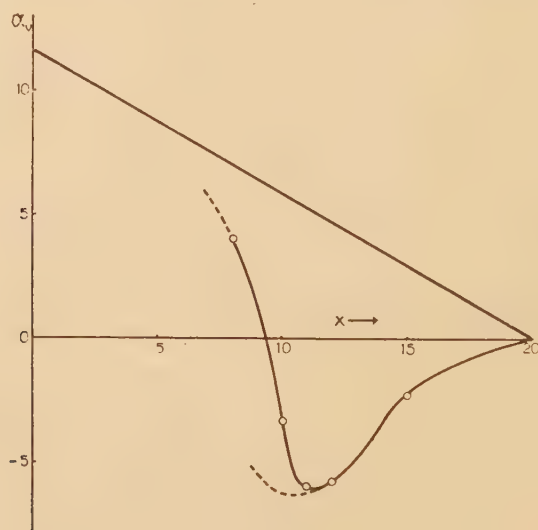


Fig. 32.

ment bien définies. Pour connaître l'effet de la variation de concentration, chaque solution est diluée à moitié plusieurs fois de suite. On multiplie les rotations trouvées par un facteur correspondant. Voici les résultats numériques,

$\text{Al}(\text{OH})^3 \left(\text{en } \frac{\text{M}}{1000} \right)$	4	5	5,5	6	7,5
$\text{T'HNH}^2 \left(\text{en } \frac{\text{M}}{1000} \right)$	6	5	4,5	4	2,5
$\varphi = 20 \text{ cm}^3$	4,90	— 3,27	— 6,06	— 5,68	— 2,20
50 cm^3	4,84	— 3,23	— 6,04	— 5,57	— 2,22
100 cm^3	4,88	—	— 6,00	— 5,80	— 2,20
200 cm^3	—	—	— 6,00	— 5,60	— 2,08

L'écart maximum entre les courbes $\alpha_v = f(x)$ et celles qui représentent le pou-

voir rotatoire de $T'HNH^2$ a lieu à peu près pour la proportion $T'HNH^2/Al(OH)^3 = 1$. L'existence du tartramate normal d'aluminium, qui est probablement très dextrogyre, déplace le minimum de sa position vraie. Si on extrapole la rotation pour $Al(OH)^3.T'HNH^2$ on trouve $\alpha_v = -7,5$ et $(\alpha)_v = -70$. La solution est encore acide: $pH = 4$. L'addition de NH^4OH augmente légèrement le pouvoir rotatoire.

D'après ces études, la formation du composé gauche exige une fonction acide et 1 ou 2 fonctions alcool. Le composé gauche qu'on observe avec TH^2 et $Al(OH)^3$ est certainement d'une composition analogue. Comme l'autre fonction de TH^2 reste libre, ce corps gauche est dans un état instable et se transforme facilement en un corps droit. Sur ce composé droit (fig. 25) qui est stable même en solution diluée, nous savons peu de chose. Comme il peut se former à partir d'un corps où $Al(OH)^3$ est lié aux fonctions alcool et à une des fonctions acide, Al^{+++} y est lié très probablement avec les deux fonctions acide de TH^2 .

F. — ACTION DE AlO^2K SUR $T(CH^3)^2$

Une autre étude a été faite sur la formation d'aluminotartrate par la réaction de AlO^2K sur $T(CH^3)^2$. L'aluminate est préparé par fusion. Le milieu est assez basique, on n'y voit que la formation du $[T^3Al]K^3$.

Dans 20 cm^3 , on dissout $\frac{xM}{100} AlO^2K$ et la même quantité de $T(CH^3)^2$, $t = 20^\circ C$, $l = 20\text{ cm}$.

$$x = 2$$

t	α_v	$\alpha_\infty - \alpha$	$\log(\alpha_\infty - \alpha)$
0			
5 ^m	14,36	4,50	0,65321
10	16,50	2,36	0,37291
20	18,10	0,76	— 0,11919
40	18,77	0,09	— 1,04576
60	18,86	0	
∞	18,86		

$$x = 1$$

t	α_v	$\alpha_\infty - \alpha$	$\log(\alpha_\infty - \alpha)$
0			
5 ^m	7,71	2,59	0,41330
10	8,98	1,32	0,12058
20	9,83	0,47	— 0,32790
40	10,23	0,07	— 2,15490
60	10,30	0	
∞	10,30		

$$x = 0,5$$

t	α_v	$\alpha_\infty - \alpha$	$\log(\alpha_\infty - \alpha)$
0			
5 ^m	4,03	1,29	0,11059
10	4,65	0,67	— 0,17393
20	5,05	0,27	— 0,56864
40	5,25	0,07	— 1,15490
60	5,30	0,02	— 1,69897
∞	5,32		

Les courbes $\log (\alpha_{\infty} - \alpha) = f(t)$ sont rectilignes et parallèles entre elles. Il s'agit donc d'une réaction monomoléculaire, AlO^{2-} étant en grand excès par rapport à $\text{T}(\text{CH}_3)_2$ saponifié. Cette étude nous montre encore une fois que pour la formation du composé $[\text{TAI}]\text{K}^2$, les deux fonctions acide sont nécessaires.

CHAPITRE VI

CORROSION DE L'ALUMINIUM PAR LA SOUDE (*)

A. — GÉNÉRALITÉS

L'aluminium résiste bien aux acides dilués (sauf HCl) mais il est attaqué très facilement par la soude, avec formation d'alumine et dégagement d'hydrogène. Ce phénomène a été beaucoup étudié par la mesure de perte de poids, de l'hydrogène dégagé, de la conductibilité et du pH (1 à 5). Ces méthodes présentent, soit des complications d'ordre pratique, soit un défaut de précision.

Ayant appliqué avec succès la méthode polarimétrique à l'attaque du verre par les fluorures, nous avons eu l'idée de l'appliquer à l'attaque des métaux par les acides en présence d'un tartrate. Ces essais n'ont pas donné de résultats : si la quantité d'acide est trop grande, les complexes tartro-métalliques ne se forment pas ; si elle est trop faible, les métaux restent inattaqués. Par conséquent, il n'y a aucun changement du pouvoir rotatoire.

En revanche, dans un milieu faiblement basique, il existe un alumino-tartrate $[TAl]Na^2$ et dans un milieu assez basique, un autre $[T^3Al]Na^3$. Il serait possible qu'on puisse utiliser leur formation pour étudier la corrosion de l'aluminium.

On met tout simplement un échantillon d'aluminium dans une solution (50 cm³) contenant $\frac{M}{20} TNa^2$, avec $\frac{M}{100} NaOH$ en excès. L'attaque se fait immédiatement, durant plusieurs heures. On polarise la solution de temps en temps. La variation du pouvoir rotatoire nous fournit une indication très utile pour étudier la réaction.

B. — PRINCIPE DE LA MÉTHODE ET SA VÉRIFICATION

En milieu basique, il existe deux composés $[AlT^3]Na^3$ et $[TAl]Na^2$. Le dernier n'est stable que pour un $pH < 11$, c'est-à-dire avec une quantité très

(*) En collaboration avec M. YEOU TA.

(1) WACHÉ, *Thèse de Paris* (1926).

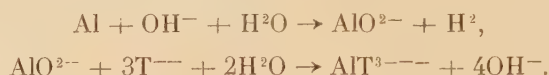
(2) CENTNERSZWER, *Zeit. f. Electro.*, **37** (1931), 602.

(3) PORTEVIN et BASTIEN, *Génie Civil*, Juin (1932).

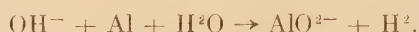
(4) PORTEVIN, *Revue de Métallurg.* Nov. 1933.

(5) COURONT, *ibid.*

faible de soude en excès. Dans les conditions où notre expérience est réalisée, il s'agit de la formation du premier composé. Le processus devrait être



Tant que l'aluminium est en excès, OH^- ne peut pas exister à l'état libre, et on aura encore



Ce raisonnement peut être contrôlé de plusieurs façons. Voici les plus importantes :

1° Dans les conditions de notre expérience, c'est-à-dire 50 cm³ de solution contenant $\frac{\text{M}}{20}$ TNa² et $\frac{\text{M}}{100}$ NaOH, polarisé sous 2dm avec la raie verte du Hg, la rotation initiale est 6,70 et la rotation finale 18,50. La rotation initiale correspond évidemment à celle de TNa² seul. L'augmentation du pouvoir rotatoire est due à la transformation de TNa² en $[\text{T}^3\text{Al}]\text{Na}^3$. On atteint la rotation finale lorsque la transformation est complète. Avec ces deux rotations et une autre lue au temps t , on peut calculer la quantité de $[\text{AlT}^3]\text{Na}^3$ formé à ce moment, d'où le poids d'aluminium combiné. D'autre part, on peut connaître, par pesée, ce poids directement. Si vraiment il se forme $[\text{T}^3\text{Al}]\text{Na}^3$ au cours de la réaction, les deux poids devraient être identiques. Voici les résultats numériques.

Une plaque d'aluminium à 99,998 % est plongée dans une solution de composition déjà mentionnée. Surface utile 20 cm²; $(1 - x)$ désigne la portion de TNa² non-combiné, $x/3$ celle du complexe formé.

t	4	10	14	20	28	34	40
x	0,069	0,246	0,390	0,70	0,805	0,905	0,935
a_v	7,35	9,30	10,8	14,15	15,30	16,4	16,8
Al fixé (calculé)	0g,030	0,110	0,175	0,315	0,376	0,407	0,420
Al fixé (trouvé)	0g,030	0,110	0,160	0,311	0,404	0,532	0,613
NaOH (ajouté)	$\frac{\text{M}}{100}$	$\frac{\text{M}}{100}$	$\frac{\text{M}}{100}$	$\frac{\text{M}}{100}$	$\frac{\text{M}}{100}$	$\frac{\text{M}}{100}$	$\frac{\text{M}}{100}$
NaOH (trouvé)	$\frac{\text{M}}{100}$	$\frac{\text{M}}{100}$	$\frac{\text{M}}{100}$	$\frac{\text{M}}{100}$	$\frac{1,3\text{M}}{100}$	$\frac{1,4\text{M}}{100}$	$\frac{1,4\text{M}}{100}$

La concordance est très bonne tant qu'il n'y a pas d'alumine engagée sous forme d'aluminate non-combiné. Le composé formé est donc bien $[\text{T}^3\text{Al}]\text{Na}^3$.

2° A mesure que le complexe se forme, les ions OH^- deviennent de plus en plus nombreux. D'autre part, la quantité de TNa^2 disponible diminue. Il doit y avoir un maximum de vitesse de mutarotation au cours de la réaction. C'est ce qu'on trouve en effet ($\frac{d\alpha}{dt}$ est en unité arbitraire).

t	4	8	12	16	20
α_v	7,40	8,90	11,50	14,90	16,50
$\frac{d\alpha_v}{dt}$	5,4	9,4	15,2	11,6	4,6

3° Une fois que la réaction est terminée, en dehors de la soude ajoutée au préalable, on devrait en trouver une certaine quantité sous forme d'alumi-

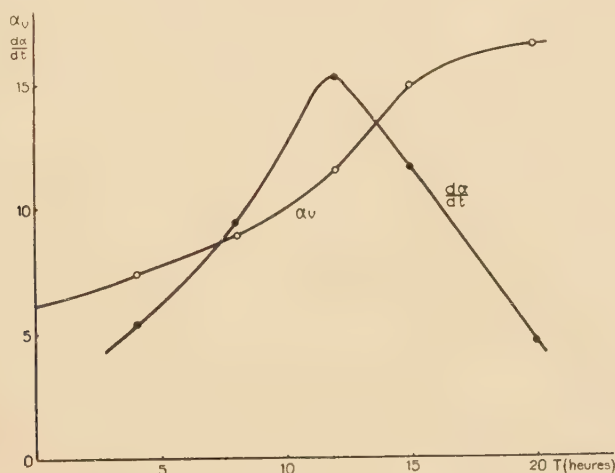


Fig. 33.

nate, s'il y a de l'aluminium en excès. Cette quantité ne dépend que de celle du TNa^2 :



Ceci est aussi vérifié expérimentalement. Nous avons dosé la soude avec une solution normale de HCl , il y a forcément un changement de pH et une décomposition inévitable du complexe $[\text{AlT}^3]\text{Na}^3$. La concordance est moins bonne. Le dosage de NaOH en utilisant une réaction catalytique serait préférable.

4° D'après notre réaction, ce qui est réellement consommé est l'aluminium et le tartrate. Une fois que la réaction est terminée, une nouvelle addition de TNa^2 doit la susciter. L'expérience le montre bien. Mais la teneur en complexe est trop forte, la viscosité de la solution ralentit beaucoup la réaction.

Fig. 35.

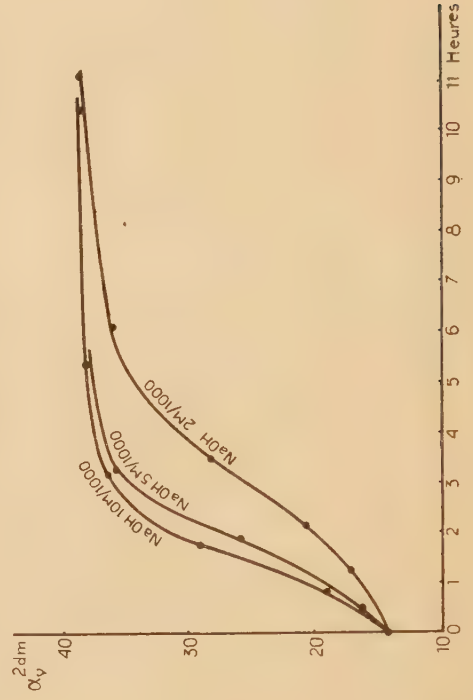


Fig. 37

Fig. 34.

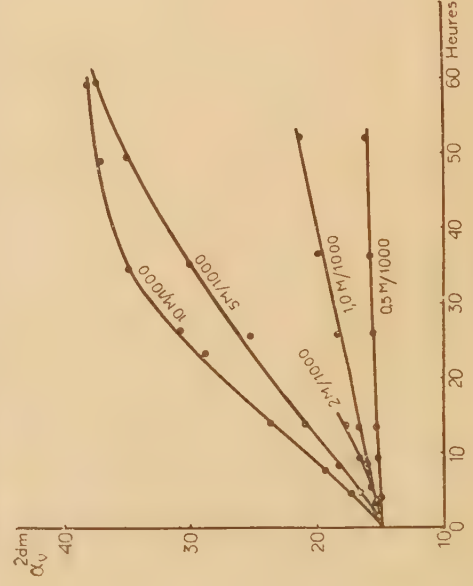


Fig. 36.

En résumé : avec les observations ci-dessus, notre explication est satisfaisante et nous reconnaissons l'exactitude de la réaction.

C. — RELATION ENTRE LA QUANTITÉ DE SOUDE ET LA VITESSE DE MUTAROTATION

Pour que la réaction puisse être déclanchée, la présence de la soude à l'état libre est indispensable. Dans une certaine limite, la vitesse de mutarotation est proportionnelle à la quantité de soude. Mais le complexe $[T^3Al]Na^3$ n'existe pas en solution trop basique, un grand excès de soude serait très nuisible. Une étude a donc été faite ayant pour but de rechercher quelle est la quantité de soude la plus favorable.

Différents essais ont été faits pour différents échantillons. La quantité de soude doit être $\frac{M}{100}$ dans 50 cm³ avec $\frac{M}{20}$ de tartrate ; ceci correspond au maximum de la vitesse de réaction. Une plus grande quantité de NaOH n'augmente pas la vitesse ; le complexe $[T^3Al]Na^3$ ne se forme pas.

D. — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX (1)

Dans la première série des mesures, on utilise des fils en aluminium (pureté 99,5 %, 1 mètre de longueur et 1 millimètre de diamètre). Quantité de tartrate de sodium $TNa^2.2H^2O : \frac{M}{20}$, $v = 50$ cm³, $l = 2$ dm, température ambiante. La réaction est pratiquement terminée en 15 heures pour la teneur en soude supérieure à $\frac{4M}{1000}$ (fig. 34).

Dans la deuxième série de mesures, on utilise deux plaques d'aluminium écroui, et, dans la troisième série, deux plaques d'aluminium recuit. On paraffine soigneusement les bords. Surface utile 38,4 cm². pureté de l'aluminium 99,95 % ; quantité de tartrate 12,5 g (0,05435 M) ; volume 50 cm³, $l = 2$ dm, température ambiante. Les rotations en fonction du temps avec différents teneurs en soude sont données dans les figures 35 et 36. On voit qu'entre le métal écroui et recuit, il n'y a guère de différence au point de vue de la résistivité envers la soude.

Une quatrième série de mesures a été faite dans les mêmes conditions avec de l'aluminium à 99 %. La vitesse s'accélère beaucoup avec une teneur de $\frac{10M}{1000}$ en soude ; la réaction est terminée au bout de 5 heures (fig. 37).

La 5^e série de mesures est faite avec différents alliages d'aluminium dont les appellations commerciales sont Carbium, Anticorodal, Avional, Dursili-

(1) L'aluminium utilisé est fourni gracieusement par la Société française d'aluminium. Des échantillons ont été aussi fournis par le Ministère de l'Air, par le soin de M. AUBERT et M^{lle} GOLBOWSKI, à qui nous adressons nos sincères remerciements.

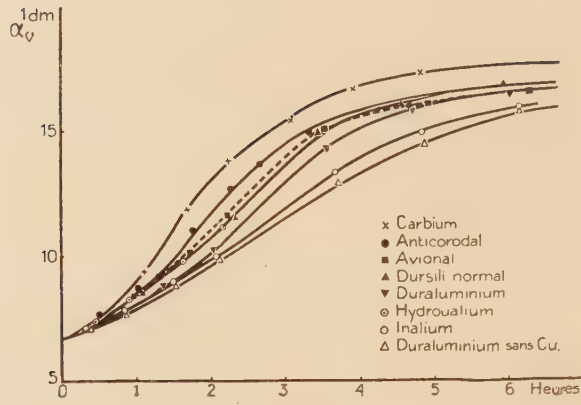


Fig. 38.

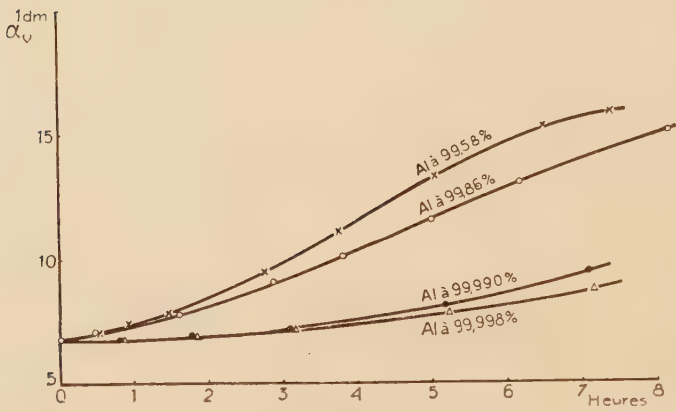


Fig. 39.

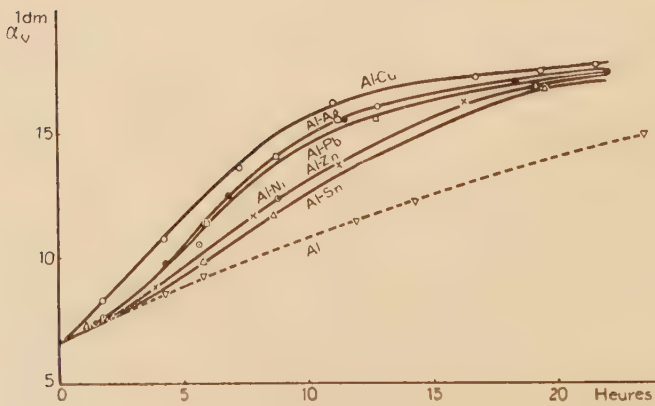


Fig. 40.

normal, Duraluminium, Inalium, Duraluminium sans Cu, etc.. Dans chaque solution (50 cm³) il y a 11,5 g de $\text{TNa}^2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\left(\frac{\text{M}}{20}\right)$, 10 cm³ NaOH normale $\left(\frac{\text{M}}{100}\right)$ et une lame d'alliage de surface utile 19,2 cm², avec les bords bien parafinés. Les résultats sont représentés dans la figure 38. On voit que toutes les impuretés accélèrent beaucoup la réaction.

La 6^e série de mesures est faite avec des plaques d'aluminium de différents degrés de pureté (99,999 % à 99,58 %). Les conditions de travail sont identiques au précédent, et la figure 39 résume les résultats. Plus la pureté du métal est élevée, plus le métal est difficile à attaquer.

Enfin, l'effet de différentes impuretés sur l'attaque du métal est mis en évidence en construisant une pile Al-M. La vitesse d'attaque est fortement accélérée, comme le montrent les résultats de la 7^e série de mesures (fig. 40). (Surface utile d'aluminium : 19,2 cm² ; pureté : 99,95 %). On voit que la nature de métal intervient peu et assez irrégulièrement.

CHAPITRE VII

COMPLEXES ANTIMONIOTARTRIQUES

A. — GÉNÉRALITÉS

Depuis que JUNGLEISH ⁽¹⁾ avait proposé d'ailleurs sans aucune démonstration, que la formation d'émétique est une sorte d'éthérification, quelques auteurs ont admis cette hypothèse et imaginé la même constitution pour plusieurs composés. Il y a encore des chimistes qui prétendent que la combinaison de l'acide antimonieux et d'un acide-alcool α est une réaction d'éthérification. Dans une publication de 1927 sur la formation des émétiques, M. DARMOIS ⁽²⁾ a fait les remarques suivantes.

1° Dans la formule proposée par JUNGLEISH, l'antimoine est lié à l'une des fonctions alcool de l'acide tartrique, les deux fonctions acide ne jouent aucun rôle, ce qui est fort discutable.

2° Si la formation d'émétique à partir de l'oxyde d'antimoine et de l'acide tartrique est fonction du temps et se comporte comme une éthérification, la décomposition de l'émétique par une base ou un acide est immédiate, on observe instantanément une diminution du pouvoir rotatoire.

M. DARMOIS a conclu que l'oxyde d'antimoine ordinaire n'est pas sous la forme active. Pour être activé et capable de se combiner, il faut un certain temps d'où une réaction différée analogue à l'éthérification. En neutralisant une solution de SbCl_3 et de TH^2 en présence de KCl , M. DARMOIS a observé la formation immédiate de l'émétique. L'hypothèse de l'éthérification est donc complètement renversée.

B. — PRÉPARATION D'ÉMÉTIQUE A PARTIR DE SbF_3 , TH^2 ET KOH

a) **Neutralisation d'une solution fraîche de $\text{TH}^2 + \text{SbF}_3$.** — En poursuivant l'idée de M. DARMOIS nous avons utilisé le fluorure d'antimoine, sel non-hydrolysable et très peu dissocié ; la méthode est celle que nous avons employée dans le cas du tartrate d'aluminium : SbF_3 et TH^2 sont mélangés en parties égales et une base est ajoutée en quantité croissante. L'oxyde d'antimoine se forme et se redissout immédiatement. On mesure la rotation α_r et le pH pour

⁽¹⁾ JUNGLEISH, *Bull. Soc. Chim.*, 2^e série 40 (1883), 98.

⁽²⁾ F. DARMOIS, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 36 (1927), 67.

chaque solution. Pour la composition TH^2 , SbF^3 , 4 MOH (où $\text{M} = \text{K}, \text{Na}, \text{NH}^4$), on a une cristallisation très rapide de l'émétique. Voici les résultats numériques pour la neutralisation par NaOH .

Dans 50 cm^3 il y a 5 cm^3 solution de TH^2 à $\vartheta = 2 \left(\frac{\text{M}}{100} \right)$, 5 cm^3 solution de SbF^3 au même titre $\left(\frac{\text{M}}{100} \right)$ et, $x \text{ cm}^3$ d'une solution de NaOH à $\vartheta = 1 \left(\frac{x\text{M}}{1000} \right)$.

On mesure α_v et le pH . La figure 41 représente les résultats.

x	0	10	20	30	40	43	45
α_v^{adm}	2,20	3,39	5,05	8,07	12,80	10,00	8,00
pH	0,6	1,75	3,13	4,35	7,0	7,5	8,00

Pour $x = 40$ on a les proportions nécessaires pour la formation de l'émétique, 30 cm^3 pour transformer SbF^3 en $\text{Sb}(\text{OH})^3$ et 10 cm^3 pour neutraliser une des fonctions acide de TH^2 . Au bout de quelques minutes, l'émétique cristallise. (La solution avant la cristallisation est peu active, $\text{pH} = 7$, l'émétique est en partie dissocié. Le pH de stabilité pour ce complexe est 3,5 environ).

b) Neutralisation d'une solution $\text{TH}^2 + \text{SbF}^3$ dont la mutarotation est terminée. — Mais si on laisse la solution contenant TH^2 et SbF^3 dans un réci-

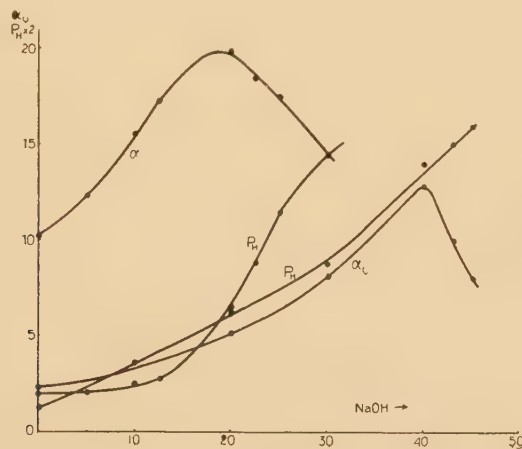


Fig. 41.

pient en verre, on trouve que la rotation augmente lentement de $4^{\circ} 50$ comme valeur initiale à $23^{\circ} 00$, valeur obtenue huit jours après. Par neutralisation, on obtient de nouveau l'émétique. Voici les résultats numériques : dans 50 cm^3 , il y a 10 cm^3 d'une solution $\text{TH}^2 + \text{SbF}^3$ dont la mutarotation est terminée $\left(\frac{\text{M}}{100} \right)$,

x cm³ de NaOH à $g = 1 \left(\frac{xM}{1000} \right)$, et $(40 - x)$ cm³ d'H₂O. La figure 41 représente α et le pH en fonction de x .

x	5	10	12,5	20	22,5	25	30
α_r^{20m}	12,3	15,5	17,3	19,9	18,5	17,5	14,4
pH	1,0	1,2	1,3	3,2	4,4	5,7	7,2

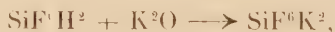
Pour $x = 20$ on a le maximum de α . Ceci correspond à TH².SbO.2NaOH, c'est-à-dire à une partie de NaOH en plus. Mais le pH = 3,2, pH de stabilité pour l'émétique. Probablement une partie de la base sert à neutraliser l'acide HF mis en liberté et n'entre pas dans la combinaison. La composition TH².SbO, 2NaOH ne correspond à rien du tout. On voit combien, pour les complexes de ce genre, il faut se méfier de résultats purement polarimétriques.

C. — MÉCANISME DE LA MUTAROTATION

La mutarotation précédente n'est vraiment pas une preuve en faveur de l'hypothèse de JUNGLEISH. En employant des ballons de différents verres, on a trouvé que les vitesses diffèrent beaucoup entre elles ; en employant des récipients en platine et en Duroid, on n'observe pas du tout de réaction. En même temps, les ballons en verre sont fortement attaqués. On s'est aperçu que SbF³ s'hydrolyse peu à peu : HF se combine avec le verre, et Sb(OH)³ à son tour se combine avec TH². A mesure que HF est absorbé par le verre (réaction forcément lente) le composé TSb(OH) se forme et on observe un mutarotation. En somme, on a deux réactions consécutives :



et éventuellement dans le cas où le verre contient Na²O ou K²O ou CaO, on a les réactions



Ce que l'on observe au polarimètre, c'est la réaction (I) ; ce qui détermine en vérité la mutarotation, est la réaction (II). On peut donc, d'une façon très simple, étudier la réaction (II) par la réaction (I). Un nouveau procédé est trouvé pour étudier la corrosion du verre par le fluorure. Nous le reverrons plus loin.

D. — NOUVELLE MÉTHODE POUR PRÉPARER
LES ÉMÉTIQUES DE CATIONS À FLUORURE VOLATIL

Si, au lieu de TH^2 , on mélange le fluorure d'antimoine avec un tartrate quelconque, le même phénomène est observé, avec la formation de l'émétique correspondant. En particulier, les tartrates d'ammoniaque, de bases organiques, de tétraméthylammonium, etc., en un mot, tous les tartrates, dont les cations ont les fluorures volatils, se combinent de la même façon avec SbF^3 . Si on évapore la solution dont la mutarotation est terminée, ou si l'on chauffe dès le début pour accélérer la réaction, les fluorures s'en vont, et les émétiques correspondants cristallisent très facilement. Par ce moyen, nous avons réussi à préparer les émétiques d'ammoniaque, de benzylamine, de tétraméthylammonium.

E. — ACTION DE SbF^3 SUR QUELQUES DÉRIVÉS DE L'ACIDE TARTRIQUE

Pour vérifier encore une fois que la formation d'émétique exige au moins une des fonctions acide de l'acide tartrique, nous mélangeons SbF^3 avec TH^2 , $\text{T}(\text{CH}^3)^2$, et $\text{T}''(\text{NH}^2)^2$. Les fonctions éther-sel sont hydrolysables, les fonctions amide sont très robustes. Nous trouvons que, dans les récipients en verre, la

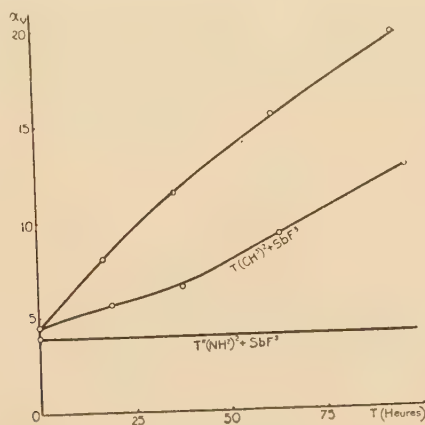


Fig. 42

tartramide ne donne aucune réaction. $\text{T}(\text{CH}^3)^2$ donne une réaction assez lente, tandis que TH^2 donne une réaction beaucoup plus rapide. Il est donc évident que Sb se fixe sur une fonction acide et que les réactions (I) et (II) dépendent l'une de l'autre.

Voici les résultats numériques : dans 50 cm^3 , il y a $\frac{2,5\text{M}}{100} \text{ TH}^2$ ou $\text{T}(\text{CH}^3)^2$

et $\frac{2,5M}{100}$ SbF^3 . (Dans le cas de $T''(NH^2)^2 + SbF^3$, il y a $\frac{0,5M}{100}$ de chaque substance) Longueur du tube : 20 cm. Surface du ballon en contact avec la solution : 50 cm² environ. Nature du verre : ordinaire. La figure 42 représente α en fonction du temps.

$TH^2 + SbF^3$

t	α_v	$\alpha_\infty - \alpha_t$	$\log (\alpha_\infty - \alpha_t)$
0	4,54	18,46	1,26623
17 ^h	8,00	15,00	1,17609
35,50	11,45	11,55	1,06258
61,55	15,40	7,60	0,88081
94,33	19,55	3,45	0,53782

$T(CH^3)^2 + SbF^3$

t	α_v	$\alpha_\infty - \alpha_t$	$\log (\alpha_\infty - \alpha_t)$
0	4,40	18,54	1,26811
19 ^h 40	5,57	17,43	1,24130
37,42	6,50	16,50	1,21748
64,04	9,20	13,80	1,13988
96,35	12,65	10,35	1,01494

$T''(NH^2)^2 + SbF^3$

t	0	17 ^h 40	35,55	51,05	93,00
α_v	3,95	3,90	3,90	3,92	3,92

CHAPITRE VIII

CORROSION DU VERRE PAR LE FLUORURE

A. — GÉNÉRALITÉS

L'attaque du verre par les fluorures ou l'acide fluorhydrique a été beaucoup étudiée, soit pour spécifier la qualité du verre, soit au point de vue du dépolissage. La méthode la plus employée est celle de la perte du poids, qui présente toujours des complications d'ordre pratique et une précision médiocre.

D'après les réactions (I) (II), on peut suivre par le pouvoir rotatoire l'attaque du verre par HF libéré. Nous exposons brièvement des applications diverses et des propriétés intéressantes de ce phénomène dont les détails ont été publiés ailleurs ⁽¹⁾, ⁽²⁾, ⁽³⁾.

B. — L'INFLUENCE DE LA NATURE DU VERRE

a) Verre du Laboratoire. Nous employons 5 ballons différents contenant

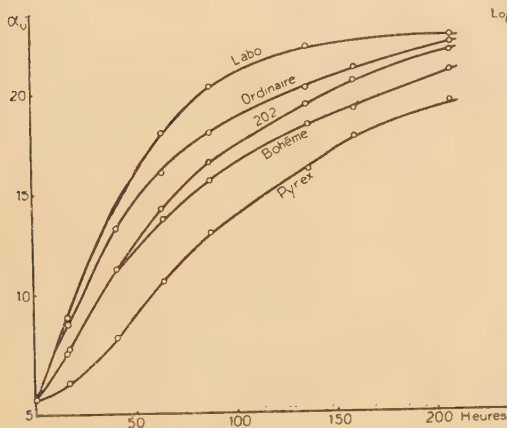


Fig. 43.

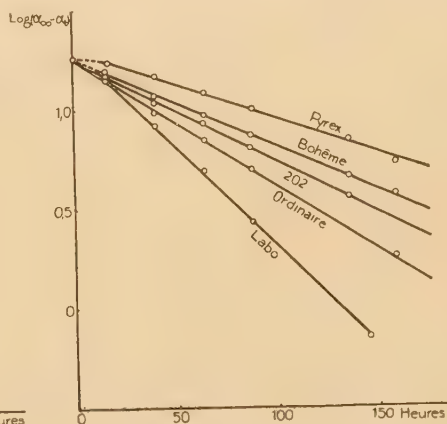


Fig. 44.

50 cm³ de TH² + SbF³ à $\theta = 0,5$. La vitesse est variable pour les différents verres. Les figures 43 et 44 résument les résultats. On trace les courbes $\alpha_t = f(t)$; et $\log(\alpha_\infty - \alpha_t) = f(t)$ les premières sont logarithmiques, les dernières sont des lignes droites. Chaque verre est caractérisé par la pente de la droite correspondante (en unité arbitraire) :

⁽¹⁾ E. DARMOIS et YEU KI HENG, *Bull. Soc. Fr. de Phys.*, 7 décem. 1934, p. 1695.

⁽²⁾ E. DARMOIS, A. VIOLET et YEU KI HENG, *Documentation Scientifique*, 1935.

⁽³⁾ A. VIOLET, *Diplôme d'Etude Supérieure*, 1935.

Pyrex	Bohême	« 202 »	ordinaire	Labo
5,2	6,5	7,5	9,7	15,4

Le verre « Pyrex » est le moins attaqué, le verre « Labo » est le plus attaqué : s'il est renommé comme très résistant pour les bases : il est attaqué par les acides.

b) Verre optique ⁽¹⁾. — Ce sont des verres fusibles de constitutions très

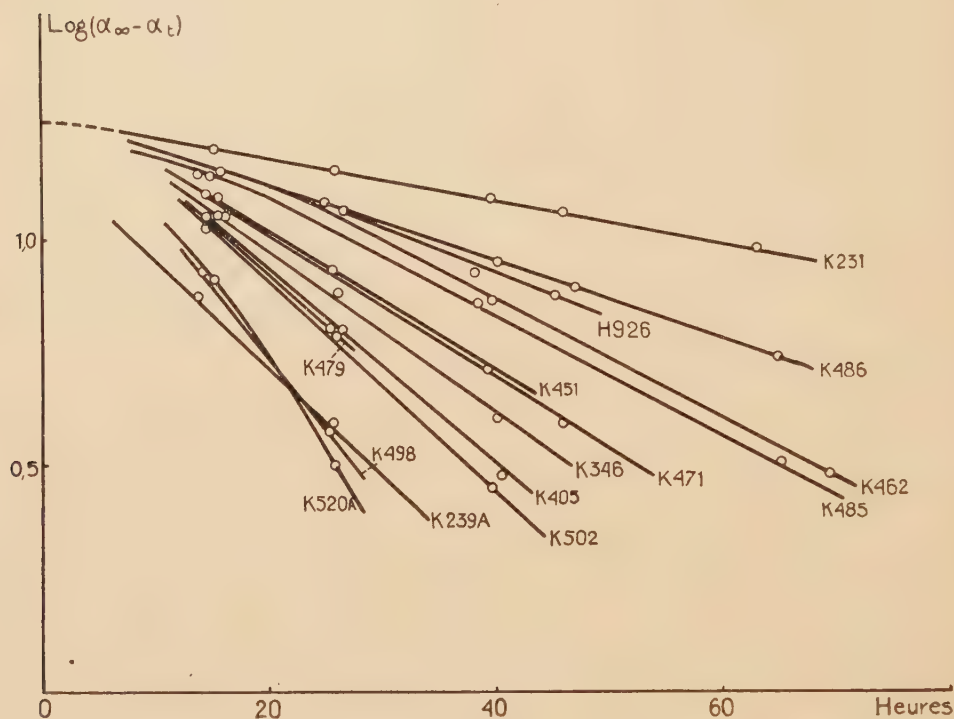


Fig. 45.

- | | |
|--------------------------------------|--------------------------------------|
| K 520 A, Baryum-crown lourd. | K 502, Baryum-crown très léger. |
| K 498, Baryum-crown léger. | K 239 A, Baryum-crown très lourd. |
| K 405, Flint extra-dense. | K 479, Flint-baryte léger. |
| K 346, Flint très dense. | K 451, Flint-baryte très léger. |
| K 471, Flint baryte lourd. | K 485, Flint dense (série O). |
| K 462, Flint dense (série B). | H 926, Flint extra dense. |
| K 486, Borosilicate-crown (série C). | K 231, Borosilicate-crown (série B). |

variées et n'ayant pas subi de recuit. Nous utilisons des prismes à surface bien polie (surface 23 cm²) et de dimensions identiques.

⁽¹⁾ Ces prismes qui avaient été travaillés à l'Institut d'Optique nous ont été obligeamment fournis par M. Ch. FABRY.

Chaque prisme est plongé dans une solution de $\text{TH}^2 + \text{SbF}^3$ à $\theta = 0,5$; $v = 25 \text{ cm}^3$, $l = 20 \text{ cm}$. La figure 45 donne $\log (\alpha_\infty - \alpha_t)$ en fonction du temps pour les différents prismes. On voit que les verres contenant un borosilicate sont moins attaqués, tandis que ceux contenant le baryum le sont beaucoup plus.

C. — L'INFLUENCE DE LA SURFACE

On met de petites baguettes de verre de dimensions bien déterminées dans des ballons paraffinés contenant la solution $\text{TH}^2 + \text{SbF}^3$. Les courbes $\alpha_v = f(t)$ sont logarithmiques et celles de $\log (\alpha_\infty - \alpha_t) = f(t)$ sont des droites.

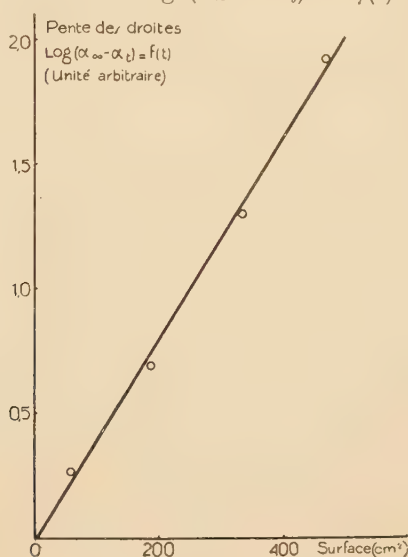


Fig. 46.

La pente des droites $\log (\alpha_\infty - \alpha_t) = f(t)$ en fonction de la surface du verre est elle-même une droite. La vitesse d'attaque est donc proportionnelle à la surface. La figure 46 montre les résultats à propos du verre « Sibor ».

D. — INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

On fait des mesures à 0°C , 20°C , 40°C , et 60°C . Des baguettes de verre à surface connue sont placées dans des ballons à surface également connue contenant la solution $\text{TH}^2 + \text{SbF}^3$. La loi d'Arrhénius est vérifiée d'une façon assez satisfaisante. Cette loi s'exprime sous la forme.

$$K = Ae^{-\frac{W}{RT}}$$

où K = vitesse de réaction, W = l'énergie d'activation, R = constante de gaz parfait, T = température absolue. En prenant les logarithmes on a

$$\log K = -\frac{W}{RT} + \text{Cte.}$$

Autrement dit, $\log K$ est proportionnel à $\frac{1}{T}$. Comme exemple, on prend le verre ordinaire avec $S = 597 \text{ cm}^2$.

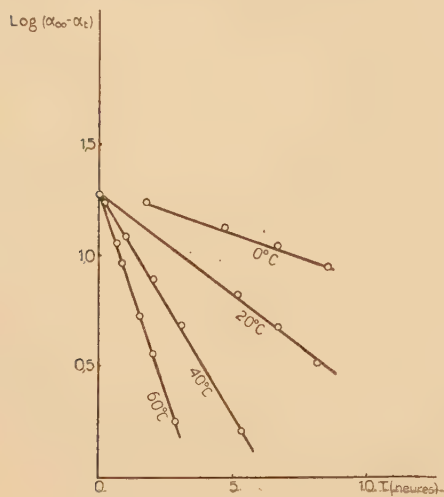


Fig. 47.

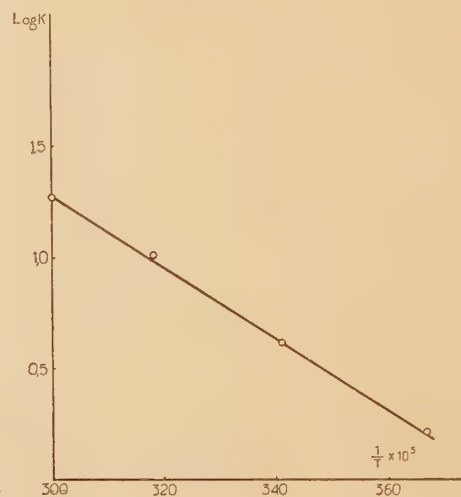


Fig. 48.

T	t	α_t	$\alpha_\infty - \alpha_t$	$\log(\alpha_\infty - \alpha_t)$	K	$\log K$
273 $\left(\frac{1}{T} = 0,00367\right)$	0h	4,50	18,50	1,26700	1,6	0,20412
	1,45	6,02	16,98	1,22994		
	4,40	9,72	13,28	1,09412		
	5,30	10,58	12,42	1,12320		
	6,40	11,85	11,15	1,04727		
	8,30	14,35	8,65	0,93702		
	10,25	16,75	6,25	0,79588		
	13,29	18	5,0	0,69897		
293 $\left(\frac{1}{T} = 0,00341\right)$	0h	4,49	18,51	1,27300	4,05	0,60746
	5,10	16,36	6,64	0,82217		
	6,40	18,25	4,75	0,67669		
	8,10	19,75	3,25	0,51188		
313 $\left(\frac{1}{T} = 0,00318\right)$	0h	4,60	17,90	1,25285	10,2	1,00860
	1	10,36	12,14	1,08422		
	2	14,71	7,79	0,89154		
	3	17,68	4,82	0,68306		
	4,20	20,16	2,34	0,36922		
	5,17	20,90	1,60	0,20412		
333 $\left(\frac{1}{T} = 0,0030\right)$	0h				18,5	1,26717
	0,10	6,24	16,76	1,22427		
	0,37	11,79	11,21	1,04961		
	0,49	13,91	9,09	0,95856		
	1,31	17,63	5,37	0,72997		
	2,02	19,44	3,56	0,55145		
	2,47	21,20	1,80	0,25527		
	3,58	22,50	0,50	1,69897		

CONCLUSION GÉNÉRALE

D'une façon générale, les combinaisons entre l'acide tartrique d'une part, et les acides molybdique, tungstique, borique d'autre part, sont formées de deux parties des premiers avec une partie des derniers. Dans tous ces acides complexes, nous pouvons dire avec sûreté, qu'une seule fonction acide de TH^2 est engagée dans la réaction, car avec l'acide tartramique T'HNH^2 nous avons montré l'existence des composés du même type. Avec la tartramide, nous n'avons trouvé aucune combinaison : une seule fonction acide est donc indispensable.

En solution plus ou moins basique, les combinaisons présentent une grande variété. Mais il y a un point commun entre le molybdo-, le tungsto- et le borotartrate : lorsqu'on sature l'acidité d'acides inactifs, autrement dit lorsqu'on mélange TH^2 avec MoO^4Na^2 , WO^4Na^2 , ou BO^2Na , on trouve des combinaisons équimoléculaires : (1) $[\text{MoO}^3.\text{TH}^2]\text{Na}^2$, (2) $[\text{WO}^3.\text{TH}^2]\text{Na}^2$, (3) $[\text{BO}.\text{TH}^2]\text{Na}$. Tous ces composés ne se forment plus si on emploie l'acide tartramique et la tartramide. Leur formation exige donc les deux fonctions acide de TH^2 .

Si on emploie le bitartrate de sodium THNa , on trouve les composés (4) $[2\text{TH}^2.\text{WO}^3]\text{Na}^4$ et (5) $[\text{MoO}^3.2\text{TH}^2]\text{Na}^4$; ces types de composés existent encore lorsqu'on utilise T'HNH^2 : leur formation exige donc une seule fonction acide de TH^2 .

Si on neutralise à moitié l'acide molybdique ou l'acide tungstique et le fait combiner avec TH^2 , on trouve un 3^e type de composés



L'acide tartramique ne donne que le composé $[2\text{WO}^3.\text{T'HNH}^2]\text{Na}^2$. Le composé (6) exige donc les deux fonctions acide de TH^2 tandis que le composé (7) n'exige qu'une seule. Sauf cette particularité il y a un parallélisme parfait entre les molybdo-tartrates et les tungsto-tartrates.

Une étude comparative a été aussi faite entre les molybdomalates et les tungsto-malates. L'acide complexe est $\text{WO}^3.2\text{MH}^2$ et les deux sels $[2\text{WO}^3.\text{MH}^2]\text{Na}^2$ (dextrogyre, analogue à $[\text{2MoO}^3.\text{MH}^2] (\text{NH}^4)^2$), $[2\text{MH}^2.\text{WO}^3]\text{Na}^2$ (levogyre, analogue à $[2\text{MH}^2.\text{MoO}^3]\text{Na}^2$) ont été étudiés et cristallisés.

Les borotartrates présentent un caractère particulier : en milieu basique, BO^2Na peut se combiner avec les deux fonctions alcool et sans intervention des fonctions acide. On a observé l'existence, du moins temporairement, du composé $\text{T}(\text{CH}^3)^2.\text{BO}^2\text{Na}$ et cristallisé le corps $[\text{BO}.\text{T}''(\text{NH}^2)^2]\text{Na}.2\text{H}^2\text{O}$.

Les alumino-tartrates et les antimoniotartrates présentent des caractères encore différents : Il existe un composé $\text{TH}^2.\text{Al}(\text{OH})^3$ levogyre en solution

concentrée et dextrogyre en solution diluée. Avec $T'HNH^2$, on trouve un composé $T'HNH^2.Al(OH)^3$ levogyre dans toutes les concentrations. On peut donc dire que dans le composé $TH^2.Al(OH)^3$ levogyre, une seule fonction acide s'est engagée. On trouve aussi le composé $TH^2.Al(OH)^3.KOH$ stable en solution faiblement acide, $TH^2.Al(OH)^3.2KOH$ en solution faiblement basique et $[3TH^2.Al(OH)^3]Na^3$ en solution basique. En employant $T(CH^3)^2$, $T''(NH^2)^2$ et $T'HNH^2$, nous avons montré que dans toutes ces combinaisons, la présence de la fonction acide est indispensable. Le composé $[3TH^2.Al(OH)^3]Na^3$ peut être préparé à partir de l'aluminium métallique. Nous trouvons donc une nouvelle méthode pour étudier la corrosion de l'aluminium et de ses alliages.

Pour les antimoniotartrates, M. DARMOIS a déjà observé leur formation immédiate; nous retrouvons le même résultat en utilisant le fluorure d'antimoine, l'acide tartrique et la potasse. Avec TH^2 et SbF^3 conservés dans des récipients en verre, nous trouvons une mutarotation importante qui s'explique par l'hydrolyse de SbF^3 : $Sb(OH)^3$ se combine avec TH^2 , HF agit sur le verre. Une nouvelle méthode est ainsi trouvée pour étudier la corrosion du verre par HF . L'étude faite avec $T''(NH^2)^2$ nous montre que dans ce composé, une fonction acide de TH^2 est aussi indispensable.

TABLES DES MATIERES

INTRODUCTION	1
--------------------	---

CHAPITRE I

COMPLEXES TUNGSTOTARTRIQUES

A. — Généralités	3
B. — Les acides complexes	4
<i>a)</i> Acide tartrique et acide tungstique dialysé	5
<i>b)</i> Acide tartrique et acide métatungstique	6
<i>c)</i> Acide tartramique et acide tungstique dialysé	7
<i>d)</i> Conclusions sur les acides tungstotartriques	8
C. — Les tungstotartrates	8
<i>a)</i> Les diverses types de tungstotartrates	8
<i>b)</i> Mêmes études avec la méthode générale	9
<i>c)</i> Conclusions sur les tungstotartrates	10
D. — Les tungstotartramates	11
<i>a)</i> $[2WO^3.TlNH^2]Na^2$	11
<i>b)</i> $[WO^3.2TlNH^2]Na^4$	11
E. — Les complexes tungstomaliques	12
<i>a)</i> Acide tungstomalique	13
<i>b)</i> $[2WO^3.MH^2]Na^2$	13
<i>c)</i> $[2MH^2.WO^3]Na^2$	13

CHAPITRE II

OBSERVATIONS CONCERNANT CERTAINS PRODUITS COLLOIDAUX

A. — Généralités	15
B. — Première Méthode	16
C. — Deuxième méthode $5WO^3.2Na^2O.12H^2O + Th^2$	17
<i>a)</i> Préparation de $5WO^3.2Na^2O.12H^2O$	17
<i>b)</i> Effet de la concentration — diverses remarques	17
<i>c)</i> Influence de l'acidité	21
<i>d)</i> Influence de la température	22
<i>e)</i> Variation de l'indice de réfraction	23
<i>f)</i> Effet des parois	23

CHAPITRE III

COMPLEXES MOLYBDOTARTRIQUES

A. — Généralités	25
B. — Les acides complexes	25
C. — Les molybdotartrates	26
<i>a)</i> $[Th^2.2MoO^3]Na^2$	26
<i>b)</i> $[Th^2.MoO^3]Na^2$	26
<i>c)</i> $[2Th^2.MoO^3]Na^4$	26

D. -- Combinaison entre $T'HNNH^2$ et les molybdates $[2T'HNNH^2.MoO^3]Na^4$	27
E. -- Action des molybdates alcalins sur la saponification de $T(CH^3)^2$	28
1°) $T(CH^3)^2 + MoO^4NaH$	29
2°) $T(CH^3)^2 + MoO^4Na^2$	30
D. -- Conclusions	30

CHAPITRE IV

COMPLEXES BOROTARTRIQUES

A. -- Généralités	31
B. -- Les acides borotartriques	32
C. -- Sels complexes	32
a) L'existence de composés BTK, BTK^2	32
b) Pouvoir rotatoire spécifique de BTK	33
c) Pouvoir rotatoire spécifique de BT^2K	33
D. -- Action de BO^2Na sur $T(CH^3)^2$	34
E. -- Borotartrates de sodium	35
a) $[BO^2.T''(NH^2)^2]Na.2H^2O$	35
b) $BO^2Na.2T'HNNH^2$	36
F. -- Conclusions	37

CHAPITRE V

ALUMINO-TARTRATES

A. -- Généralités	38
B. -- Composés en solution acide	38
1. -- $Al(OH)^3.TH^2$	39
2. -- $Al(OH)^3TH^2.KOH$	40
C. -- Composés stables en solution faiblement basique $TK^2.Al(OH)^3$	41
D. -- Composé stable en solution basique $[Al(OH)^3.3TH^2]Na^3$	42
E. -- Combinaison entre $Al(OH)^3$ et $T'HNNH^2$	43
F. -- Action de AlO^2K sur $T(CH^3)^2$	45

CHAPITRE VI

CORROSION DE L'ALUMINIUM PAR LA SOUDE

A. -- Généralités	47
B. -- Principe de la méthode et sa vérification	47
C. -- Relation entre la quantité de soude et la vitesse de mutarotation	51
D. -- Résultats expérimentaux	51

CHAPITRE VII

ANTIMONIO-TARTRATES

A. -- Généralités	54
B. -- Préparation d'émétique à partir de SbF^3 , TH^2 et KOH	54
a) Neutralisation d'une solution fraîche de $TH^2 + SbF^3$	54
b) Neutralisation d'une solution de $TH^2 + SbF^3$ dont la mutarotation est terminée	55
C. -- Mécanisme de la mutarotation	56
D. -- Une nouvelle méthode pour préparer les émétiques de cations à fluorure volatil	57
E. -- Action de SbF^3 sur quelques dérivés de l'acide tartrique	57

CHAPITRE VIII

CORROSION DE VERRE PAR HF

A. — Généralités	59
B. — L'influence de la nature du verre	59
a) verre de laboratoire	59
b) verre d'optique	60
C. — L'influence de la surface du verre	61
D. — L'influence de la température	61
CONCLUSIONS GÉNÉRALES	63

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

ÉTUDES DE CERTAINS CRISTAUX AUX RAYONS X

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 7 Janvier 1936.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris.

S. CHARLÉTY.

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE R. BUSSIÈRE. — 26-2-1936.
